

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-281864
(P2001-281864A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/54		C 0 8 F 2/54	4 J 0 0 2
8/12		8/12	4 J 0 1 1
12/22		12/22	4 J 0 2 6
34/02		34/02	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 76 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-94752(P2000-94752)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 阿出川 豊

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線またはX線用レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 感度の低下を引き起こすことなく、高解像力を有し、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることのできる電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物を提供する。また、塗布性（面内均一性）に優れた電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、(b) 導電性微粒子または導電性有機高分子からなる群から選択される少なくとも一種、を含有する電子線またはX線用レジスト組成物。

(2)

特開 2001-281864

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、

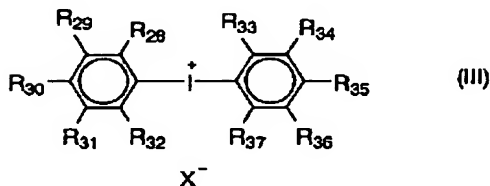
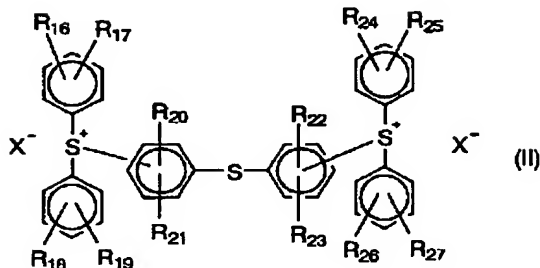
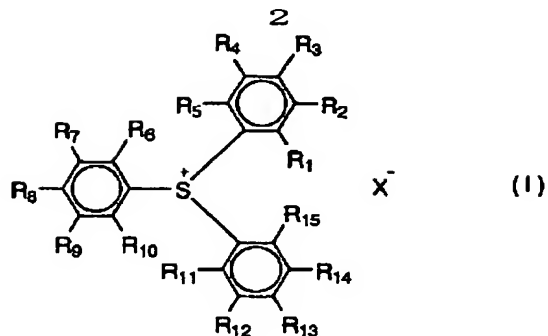
(b) 導電性微粒子または導電性有機高分子からなる群から選択される少なくとも一種、を含有することを特徴とする電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項2】 前記 (b) 導電性微粒子または導電性有機高分子が、下記 (1) ~ (8) の物質からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

- (1) カーボンブラックあるいはカーボンファイバー類
- (2) 置換されてもよいカーボンナノチューブ
- (3) ポリパラフェニレン誘導体
- (4) ポリチオフェン誘導体
- (5) ポリパラフェニレンビニレン誘導体
- (6) ポリN-ビニルカルバゾール誘導体
- (7) 側鎖に4級アンモニウム塩構造を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル誘導体
- (8) 側鎖に4級アンモニウム塩構造を有するポリスチレン誘導体

【請求項3】 前記 (a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物。

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一または異なって、水素原子、分枝状あるいは環状となってもよいアルキル基、分枝状あるいは環状となってもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_{38}$ 基を表す。 R_{38} は、分枝状あるいは環状となってもよいアルキル基、アリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{37}$ のうち少なくとも2つ以上が結合して単結合、炭素、酸素、硫黄及び窒素から選択される1種または2種以上を含む環を形成してもよい。 X^- は、少なくとも一種の置換されてもよいメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。)

【請求項4】 前記一般式 (I) ~ (III) において、 X^- が、

- 少なくとも1個のフッ素原子
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基
- 少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

(3)

3

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基
少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、またはアントラセンスルホン酸のアニオンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項5】(d)酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有し、ポジ型であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項6】(c-1)繰り返し単位内に芳香族環及び酸の作用により分解する基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも1種、を含有し、ポジ型であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項7】(c-2)繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも1種、

を含有し、ポジ型であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項8】(f)ビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド

(3)

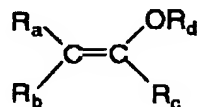
特開2001-281864

4

化合物から選択される少なくとも1種の化合物、を含有し、ポジ型であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項9】前記(f)前記化合物が、一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする請求項8に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【化2】



R_a 、 R_b 、 R_c ；同一又は異なっても良く、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表し、またそれらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。 R_d ；アルキル基又は置換アルキル基を表す。

【請求項10】(g)酸の作用により反応する架橋剤を含有し、ネガ型であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項11】(c-2)繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項10に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

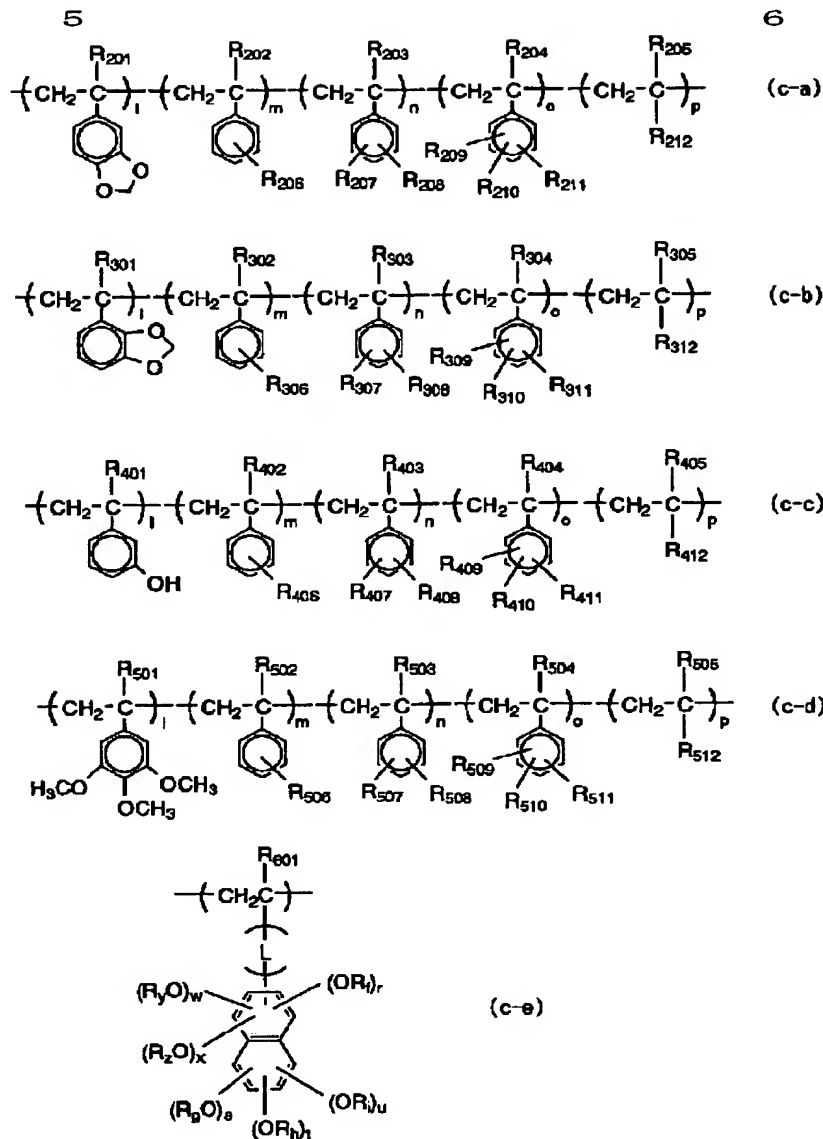
【請求項12】前記(c-2)繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(c-a)～(c-e)で表される樹脂からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項11に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【化3】

30

(4)

特開2001-281864



一般式 (c-a) ~ (c-d) において、

R₂₀₁~R₂₀₅、R₃₀₁~R₃₀₅、R₄₀₁~R₄₀₅、R₄₀₁~R₄₀₅は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。R₂₀₆~R₂₁₁、R₃₀₆~R₃₁₁、R₄₀₆~R₄₁₁、R₅₀₆~R₅₁₁は、各々独立に水素原子、炭素数1~4個のアルキル基あるいはアルコキシ基、又は-OR₂₁₃ (R₂₁₃は、水素原子又は酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を表す。)を表す。R₂₁₂、R₃₁₂、R₄₁₂、R₅₁₂は、-COOR₂₁₄ (R₂₁₄は、水素原子又は酸分解性基を表す)を表す。

$$0 < 1 \leq 100$$

$$0 \leq m, n, o, p < 100$$

$$1 + m + n + o + p = 100$$

一般式 (c-e) において、

R₆₀₁は、水素原子又はメチル基を表す。Lは二価の連結基を表す。R_f、R_g、R_h、R_i、R_y、R_zは、それぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ア

ラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成してもよい。r, s, t, u, v, w, xは、0~3までの整数を表し、r+w+x=0, 1, 2, 3を満たす。

【請求項13】 (h) フッ素系および/またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【請求項14】 (i) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルの少なくとも一種を溶剤として含有することを特徴とする請求項1~13のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジスト組成物に関し、特に、電子線またはX線で露光して得られるパタ

ープロファイルに優れ、解像力に優れた電子線またはX線用レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるまでなっている。更に、電子線またはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】特に電子線またはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置づけられ、高感度、高解像度かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るポジ型及びネガ型レジスト組成物の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電子線またはX線により超微細パターンの加工をしようとすると、レジスト組成物が帯電し、パターン乱れが生じるという問題があった。よって、本発明の目的は、感度の低下を引き起こすことなく、高解像力を有し、矩形の優れたパターンプロファイルを与えることのできる電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、塗布性(面内均一性)に優れた電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、特定の帯電防止剤を使用して、以下に詳述する電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物とすることにより、本発明の上記目的が達成される。

(1.)

(a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、(b) 導電性微粒子または導電性有機高分子からなる群から選択される少なくとも一種、を含有することを特徴とする電子線またはX線用レジスト組成物。

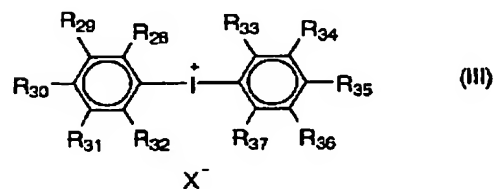
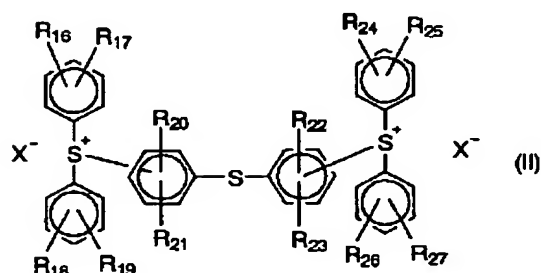
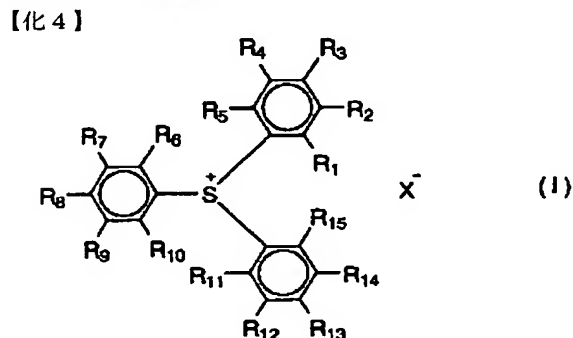
【0006】(2.) 前記(b) 導電性微粒子または導電性有機高分子が、下記(1)～(8)の物質からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする前記(1.)に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

- (1) カーボンブラックあるいはカーボンファイバー類
- (2) 置換されてもよいカーボンナノチューブ
- (3) ポリパラフェニレン誘導体
- (4) ポリチオフェン誘導体
- (5) ポリパラフェニレンビニレン誘導体
- (6) ポリN-ビニルカルバゾール誘導体
- (7) 側鎖に4級アンモニウム塩構造を有するポリ(メ

タ) アクリル酸エステル誘導体

(8) 側鎖に4級アンモニウム塩構造を有するポリスチレン誘導体

【0007】(3.) 前記(a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、下記一般式(I)～(II)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記(1.)または(2.)に記載の電子線またはX線用ポジ型及びネガ型レジスト組成物。



(式中、R₁～R₃₇は、同一または異なって、水素原子、分枝状あるいは環状となってもよいアルキル基、分枝状あるいは環状となってもよいアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、分枝状あるいは環状となってもよいアルキル基、アリール基を表す。また、R₁～R₃₇のうち少なくとも2つ以上が結合して単結合、炭素、酸素、硫黄及び窒素から選択される1種または2種以上を含む環を形成してもよい。X⁻は、少なくとも一種の置換されてもよいメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、またはアントラセンスルホン酸のアニオンを表す。)

【0008】(4.) 前記一般式(I)～(III)において、X⁻が、

9

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

から選択された少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、またはアントラセンスルホン酸のアニオンであることを特徴とする前記(1.)～(3.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0009】(5.)

(d) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有し、ポジ型であることを特徴とする前記(1.)～(4.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0010】(6.)

(c-1) 繰り返し単位内に芳香族環及び酸の作用により分解する基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも1種、を含有し、ポジ型であることを特徴とする前記(1.)～(5.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0011】(7.)

(c-2) 繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも1種、

(6)

特開2001-281864

10

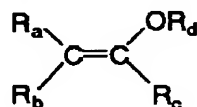
を含有し、ポジ型であることを特徴とする前記(1.)～(5.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0012】(8.)

(f) ビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物から選択される少なくとも1種の化合物、を含有し、ポジ型であることを特徴とする前記(1.)～(7.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

10 【0013】(9.) 前記(f) 前記化合物が、一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする前記(8.)に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【化5】



R_a 、 R_b 、 R_c ；同一又は異なっても良く、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表し、またそれらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。

R_d ；アルキル基又は置換アルキル基を表す。

【0014】(10.)

(g) 酸の作用により反応する架橋剤を含有し、ネガ型であることを特徴とする前記(1.)～(4.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0015】(11.)

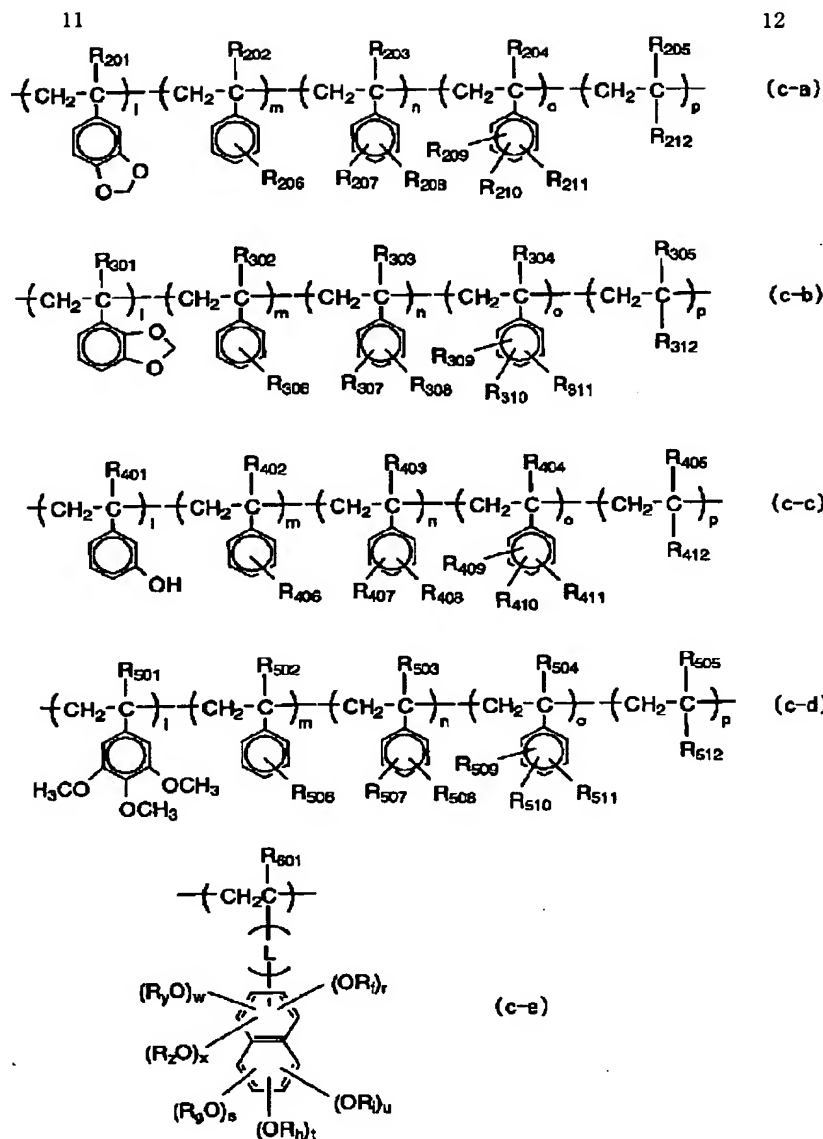
(c-2) 繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする前記(10.)に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

30 【0016】(12.) 前記(c-2) 繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(c-a)～(c-e)で表される樹脂からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする前記(11.)に記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【化6】

(7)

特開2001-281864



一般式 (c-a) ~ (c-d) において、R₂₀₁ ~ R₂₀₅、R₃₀₁ ~ R₃₀₅、R₄₀₁ ~ R₄₀₅、R₄₀₁ ~ R₄₀₅は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。R₂₀₆ ~ R₂₁₁、R₃₀₆ ~ R₃₁₁、R₄₀₆ ~ R₄₁₁、R₅₀₆ ~ R₅₁₁は、各々独立に水素原子、炭素数1 ~ 4個のアルキル基あるいはアルコキシ基、又は -OR₂₁₃ (R₂₁₃は、水素原子又は酸の作用により分解する基 (酸分解性基ともいう) を表す。) を表す。R₂₁₂、R₃₁₂、R₄₁₂、R₅₁₂は、-COOR₂₁₄ (R₂₁₄は、水素原子又は酸分解性基を表す) を表す。

$$0 < l \leq 100$$

$$0 \leq m, n, o, p < 100$$

$$l + m + n + o + p = 100$$

一般式 (c-e) において、R₆₀₁は、水素原子又はメチル基を表す。Lは二価の連結基を表す。R_f、R_g、R_h、R_i、R_y、R_zは、それぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素

原子を表す。また、これらは互いに連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成してもよい。r, s, t, u, v, w, xは、0 ~ 3までの整数を表し、r + w + x = 0, 1, 2, 3を満たす。

【0017】(13.)

(h) フッ素系および/またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1.) ~ (12.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0018】(14.)

(i) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルの少なくとも一種を溶剤として含有することを特徴とする(1.) ~ (13.)のいずれかに記載の電子線またはX線用レジスト組成物。

【0019】まず、電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物の成分について説明する。

【I】(a) 電子線またはX線の照射により酸を発生

40

50

する化合物（以下、「成分（a）」ともいう）

成分（a）としては、放射線の照射により酸を発生する化合物であれば、いずれのものでも用いることができるが、一般式（I）～（III）で表される化合物が好ましい。

【I-1】一般式（I）～（III）で表される化合物一般式（I）～（III）において、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{38} のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0020】また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0021】一般式（I）～（III）において、 X^- は下記基から選択される少なくとも1種を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンが好ましい。

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

【0022】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0023】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0024】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0025】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0026】上記スルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0027】上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ基、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基

(9)

15

等を挙げることができる。

【0028】上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0029】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘptaフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

【0030】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

【0031】上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0032】最も好ましいX⁻としてはフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0033】また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

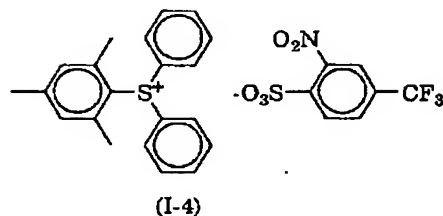
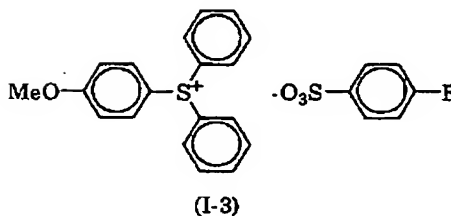
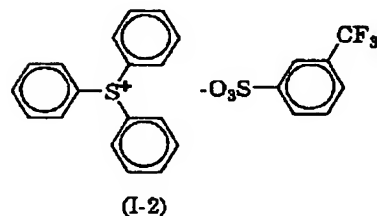
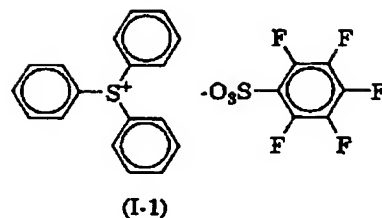
【0034】一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示す。

【0035】

【化7】

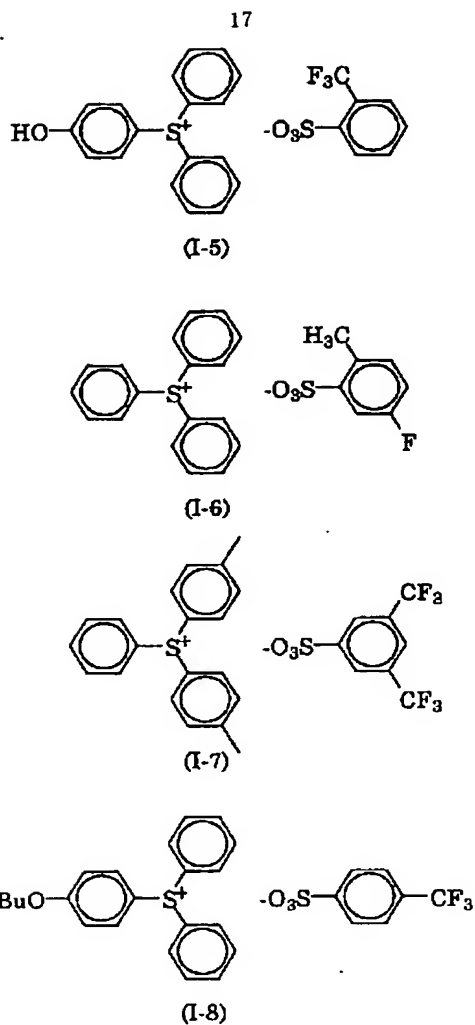
特開2001-281864

16



【0036】

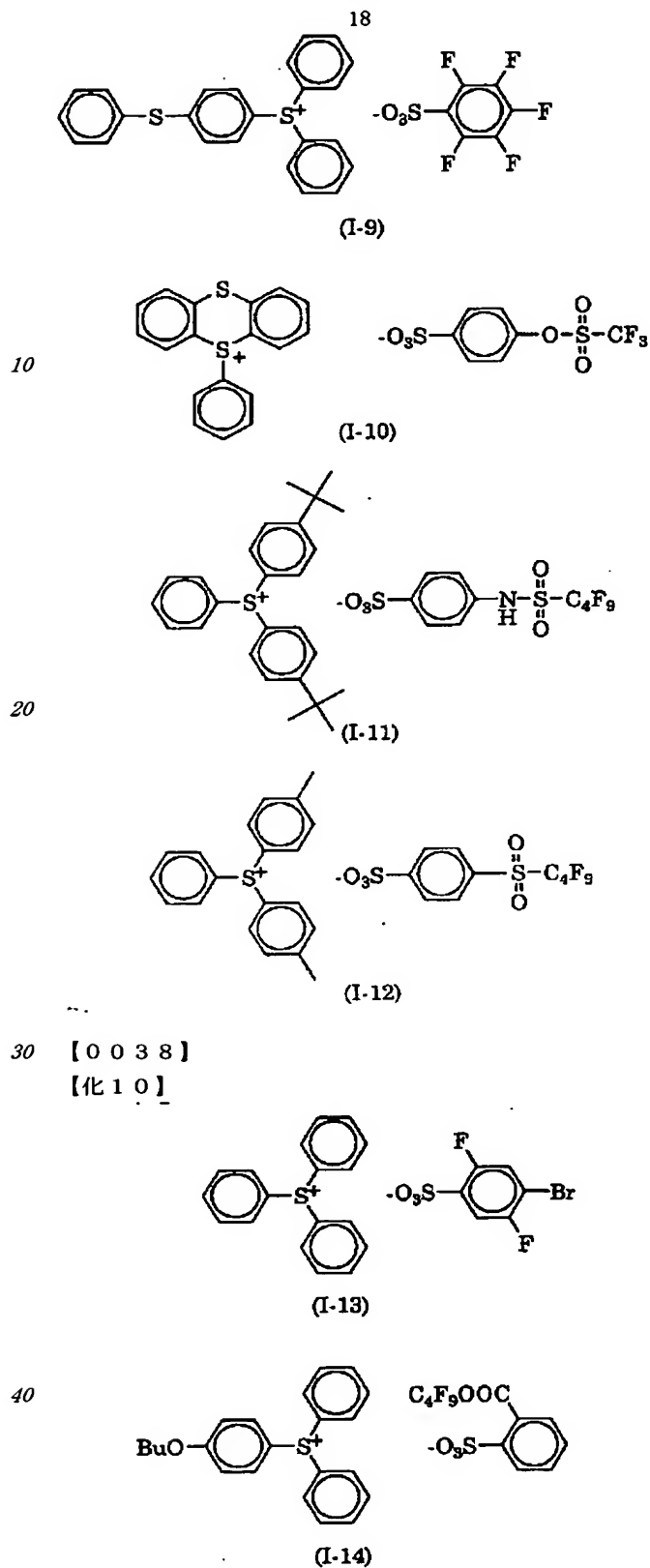
【化8】



【 0 0 3 7 】

【 化 9 】

(10)



30

【 0 0 3 8 】

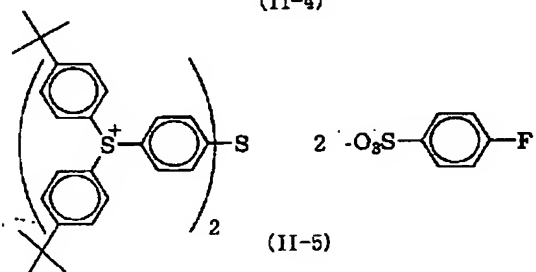
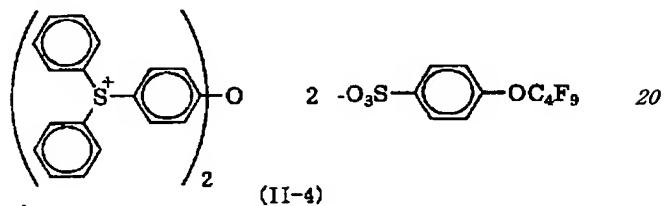
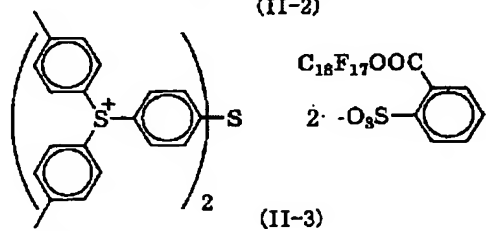
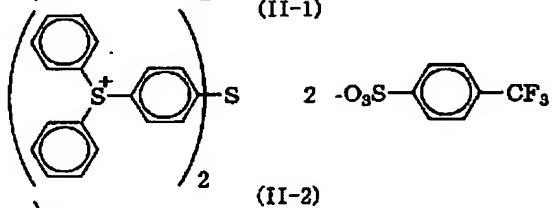
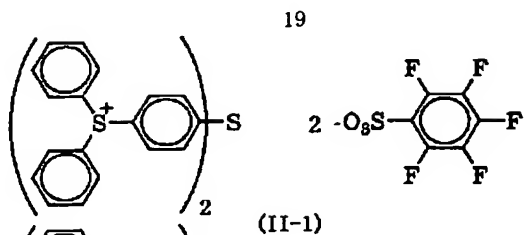
【 化 1 0 】

40

【 0 0 3 9 】 一般式 (II) で表される化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 4 0 】

【 化 1 1 】

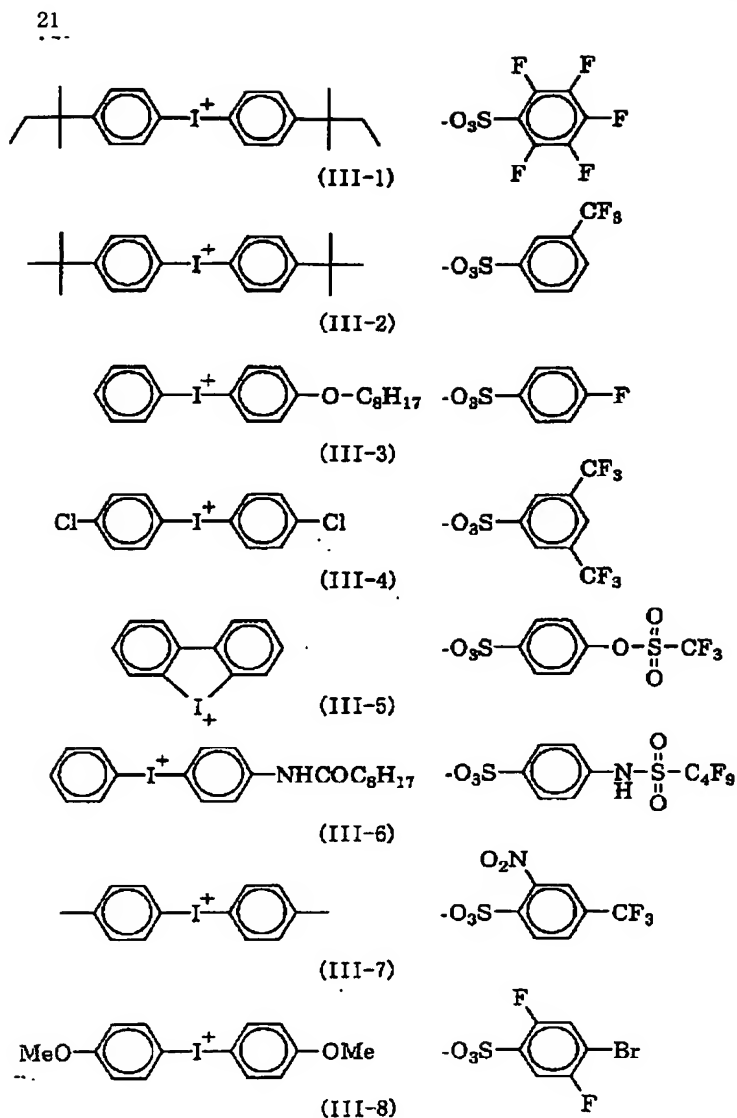


【0041】一般式(III)で表される化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 4 2 】

【化 1 2】

(12)



【0043】一般式 (I) ~ (III) で表される化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いてもよい。

【0044】一般式 (I)、(II) の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。一般式 (III) の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【0045】以下具体的に、一般式 (I) ~ (III) の具体的化合物の合成方法を以下に示す。

(ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成) ペンタフロロベンゼンスルホニクロリド 25 g を氷冷下メタノール 100 ml に溶解させ、これに 25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 100 g をゆっくり加えた。室温で 3 時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0046】(トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例 (I-1) の合成) ジフェニルスルホキシド 509 をベンゼン 800 ml に溶解させ、これに塩化アルミニウム 200 g を加え、24 時間還流した。反応液を水 2 L にゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 400 ml を加えて 70℃ で 10 分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 500 ml で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム 200 g を水 400 ml に溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗

した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨード30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0047】(トリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(I-9)と(II-1)との混合物の合成) トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製、トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水500mlに溶解させこれに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(具体例(I-9)、(II-1)を主成分とする)が得られた。

【0048】(ジ(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(III-1)の合成) tert-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した後濃縮するとジ(4-tert-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。その他の化合物についても同様の方法を用いることで合成できる。

【0049】[I-2] 成分(a)として使用することができる他の光酸発生剤

本発明においては、成分(a)として以下に記載の、放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を使用することもできる。また、本発明においては、成分(a)として、上記一般式(I)～一般式(III)で表される化合物とともに、以下のような放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。本発明における上記一般式(I)～一般式(III)で表される化合

物と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(a)/その他の酸発生剤)で、通常100/0～20/80、好ましくは100/0～40/60、更に好ましくは100/0～50/50である。成分(a)の総含量は、本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物全組成物の固形分に対し、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0050】そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等を使用されている放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0051】たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19 (12), 377 (1986)、特

開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭63-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijis et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 122号、米国特許第618, 564号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0052】また、これらの放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3, 849, 137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0053】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

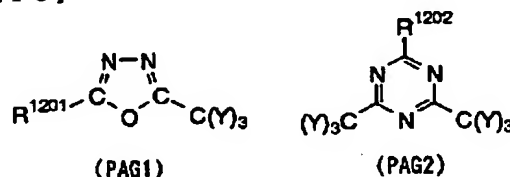
【0054】上記併用可能な放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるも

のについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0055】

【化13】



【0056】式中、R¹²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R¹²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C

(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0057】

【化14】

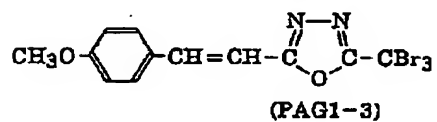
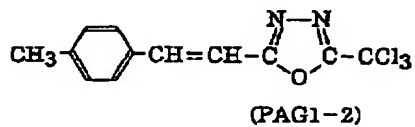
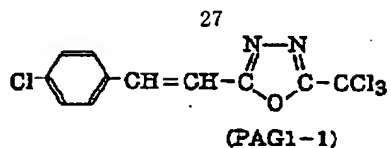
(15)

特開2001-281864

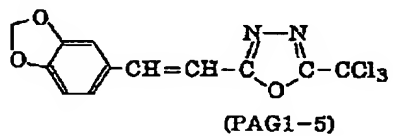
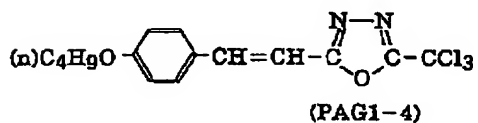
28

【0058】

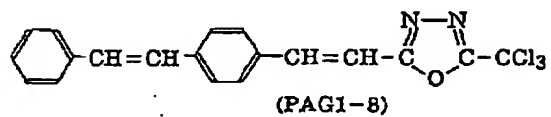
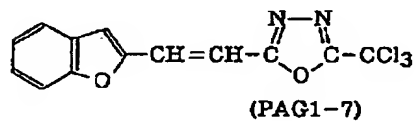
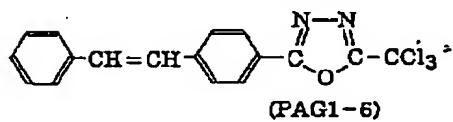
【化15】



10



20



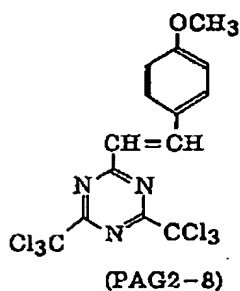
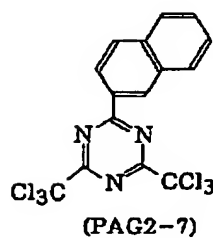
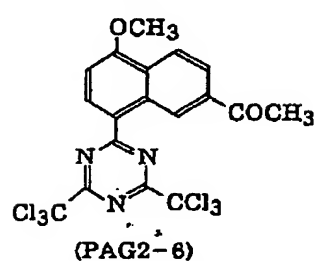
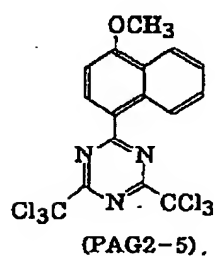
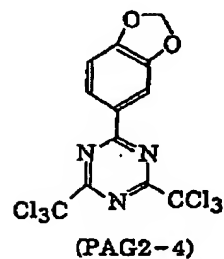
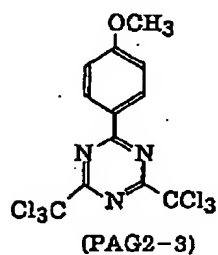
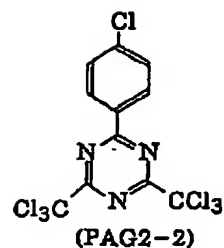
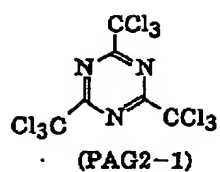
30

(16)

特開2001-281864

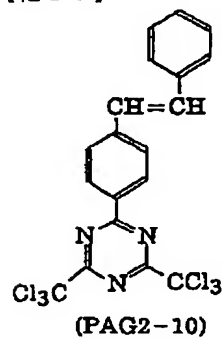
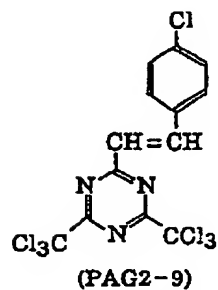
29

30



【0059】

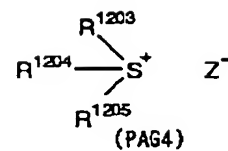
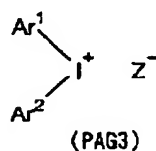
【化16】



【0060】(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0061】

【化17】



31

【0062】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0063】 R^{1203} 、 R^{1204} 、 R^{1205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒロドキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

【0064】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

(17)

特開2001-281864

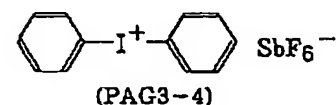
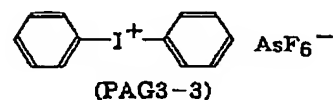
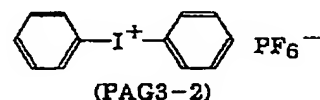
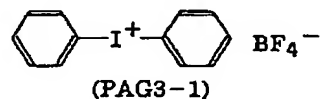
32

【0065】また R^{1203} 、 R^{1204} 、 R^{1205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0066】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0067】

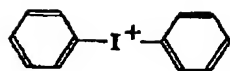
【化18】



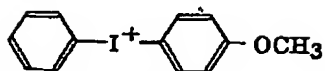
【0068】

【化19】

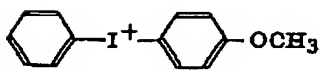
(18)



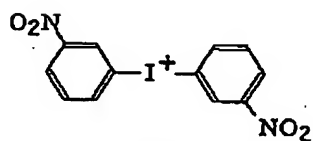
(PAG3-5)



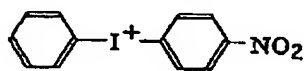
(PAG3-6)



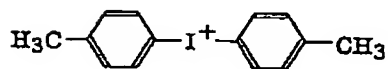
(PAG3-7)



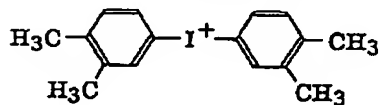
(PAG3-8)



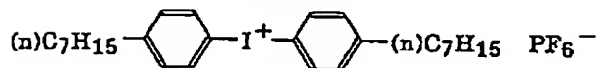
(PAG3-9)



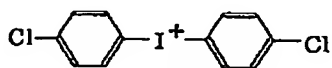
(PAG3-10)



(PAG3-11)



(PAG3-12)



(PAG3-13)



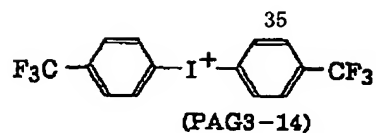
【0069】

【化20】

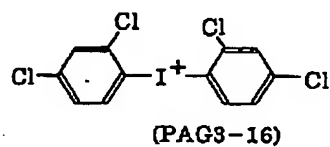
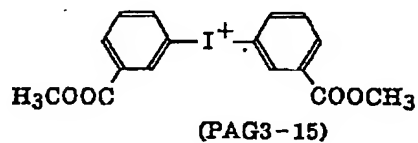
(19)

特開2001-281864

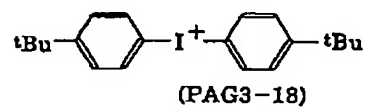
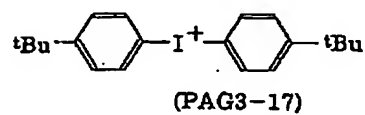
36



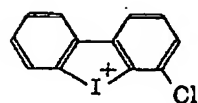
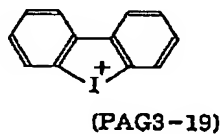
[0070]
【化21】



10



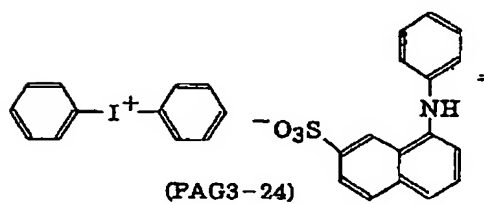
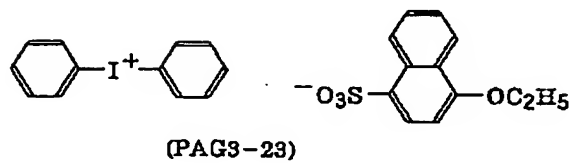
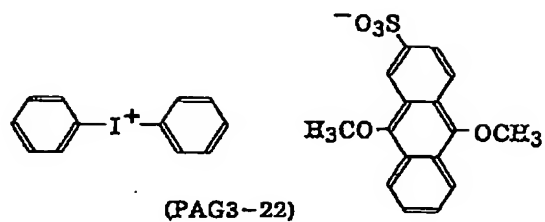
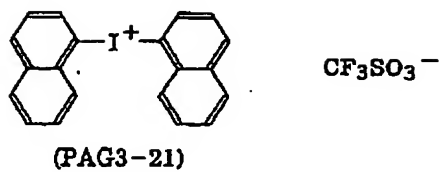
20



30

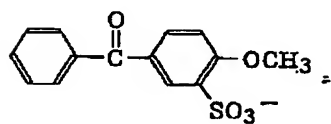
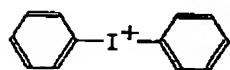
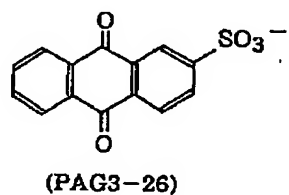
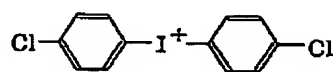
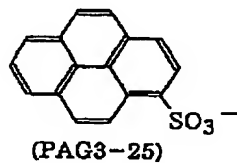
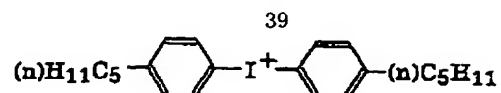
37

(20)



【0071】

【化22】

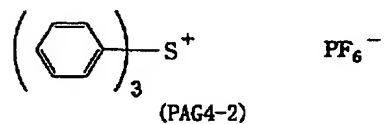
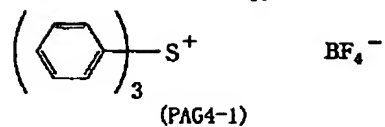


【0072】

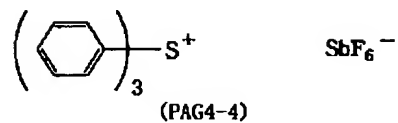
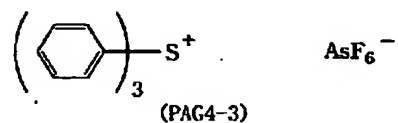
【化23】

(21)

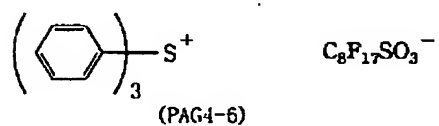
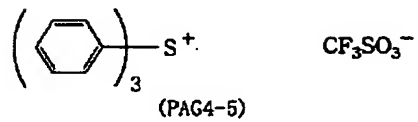
40



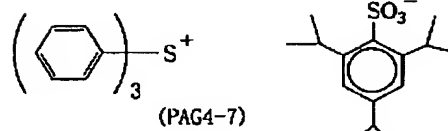
10



20



30



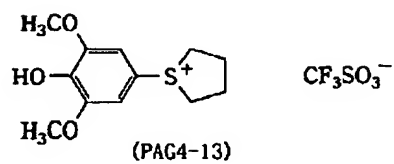
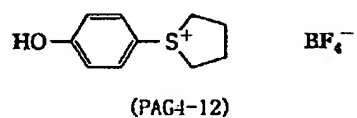
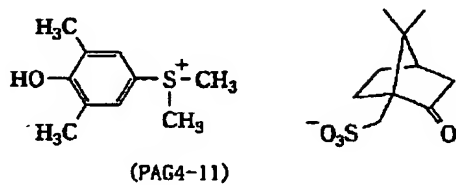
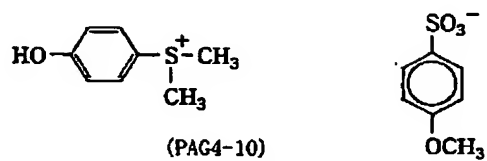
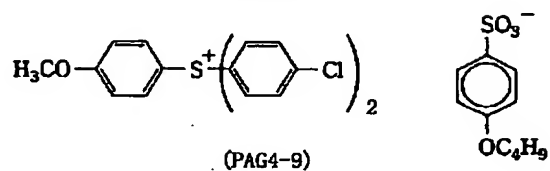
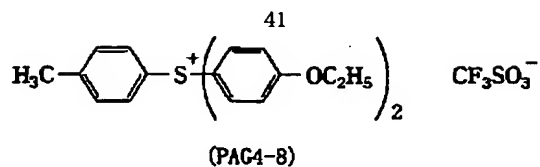
【0073】

【化24】

(22)

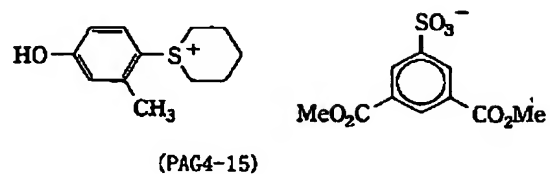
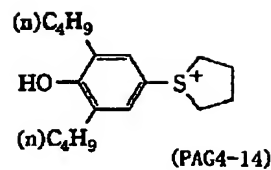
特開2001-281864

42

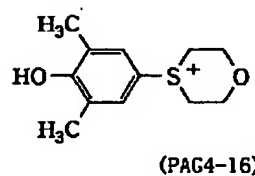


【0074】

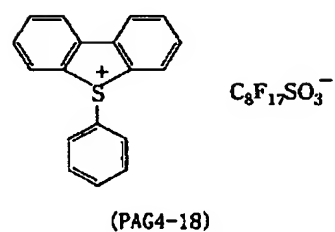
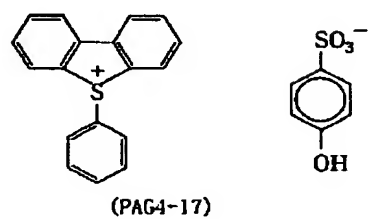
【化25】



10



20



30

【0075】

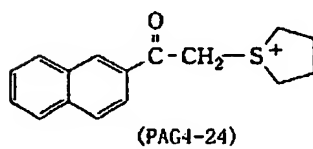
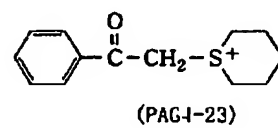
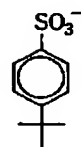
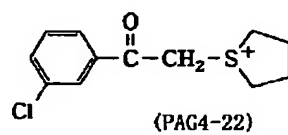
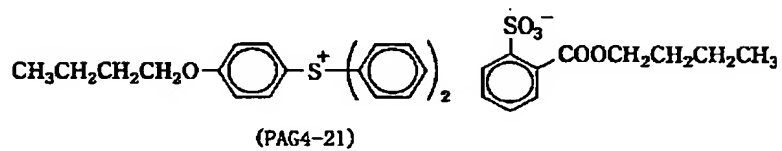
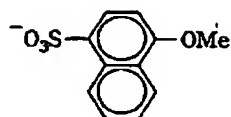
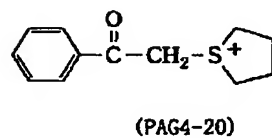
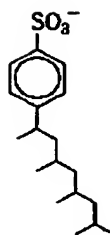
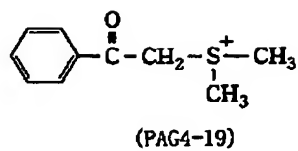
【化26】

(23)

特開2001-281864

43

44



【0076】

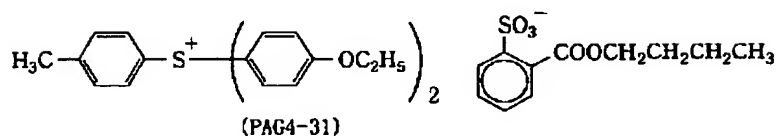
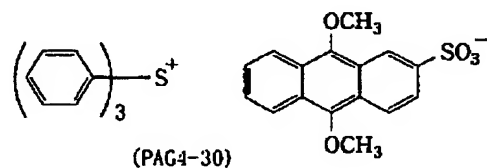
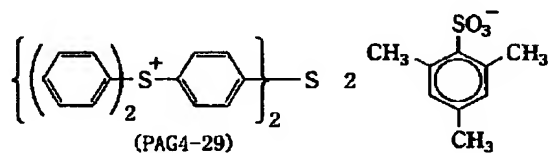
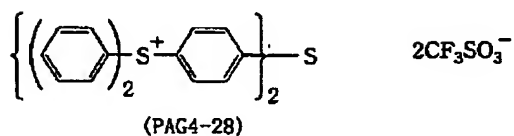
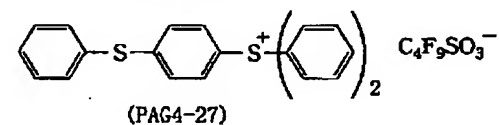
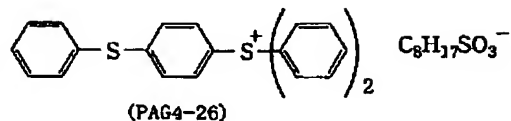
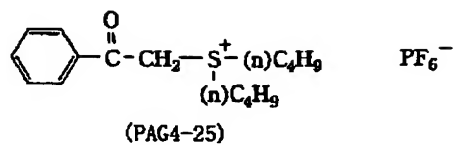
【化27】

(24)

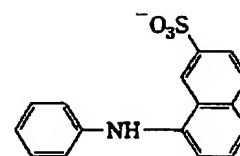
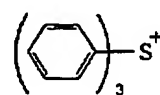
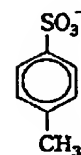
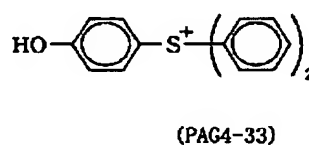
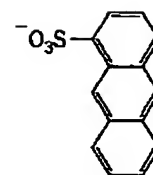
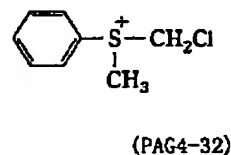
特開 2 0 0 1 - 2 8 1 8 6 4

45

46



【 0 0 7 7 】
【 化 2 8 】



(PAG4-34)

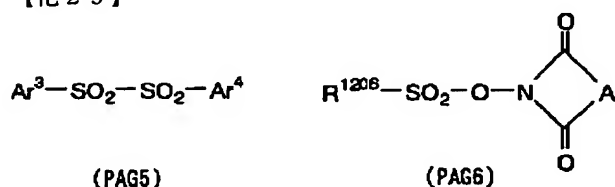
47

れる上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bul. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0079】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0080】

【化29】



【0081】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R¹²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

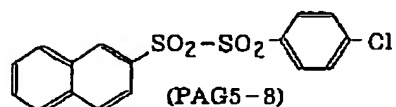
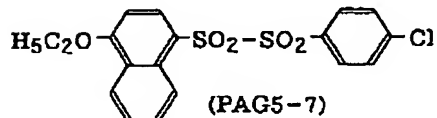
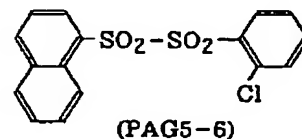
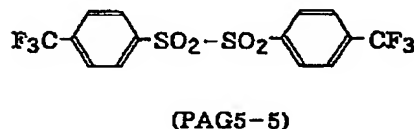
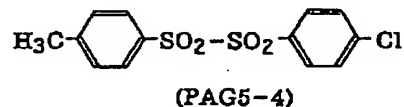
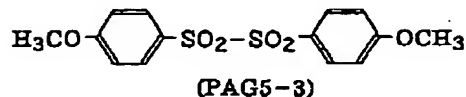
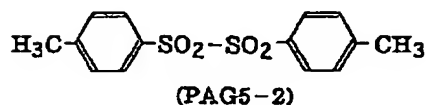
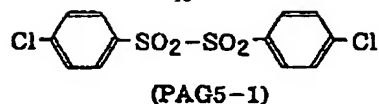
【0082】

【化30】

(25)

特開2001-281864

48

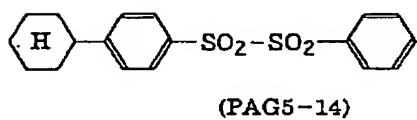
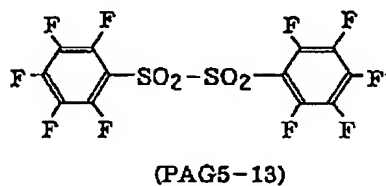
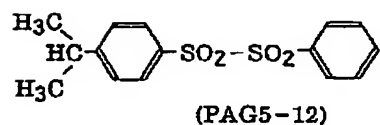
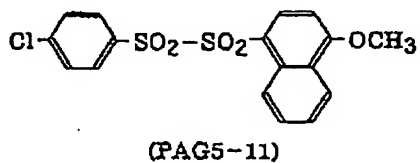
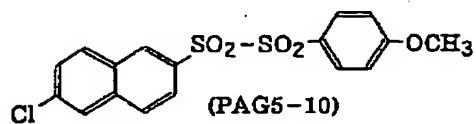
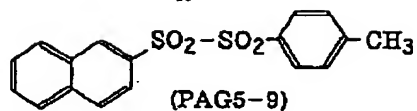


【0083】

【化31】

30

49



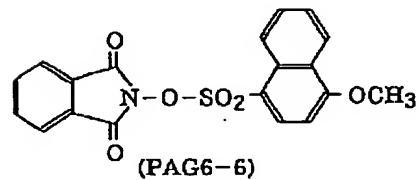
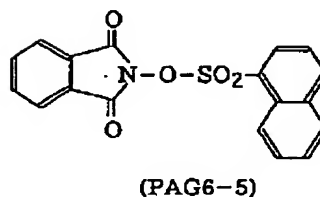
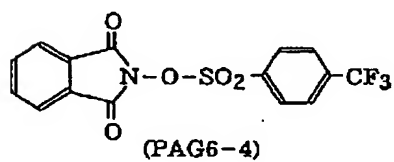
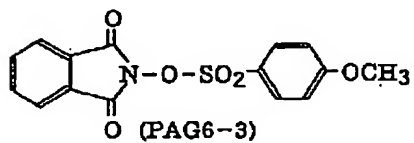
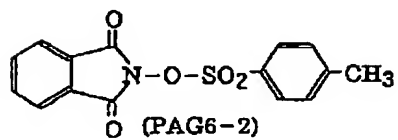
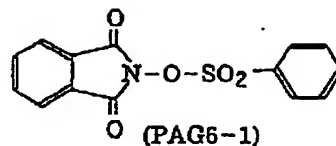
【0084】

【化32】

(26)

特開2001-281864

50



10

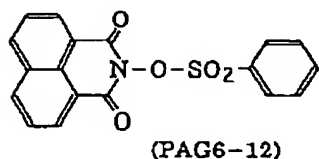
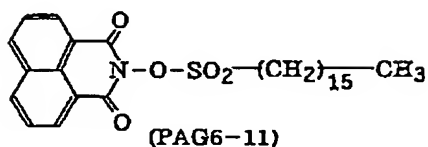
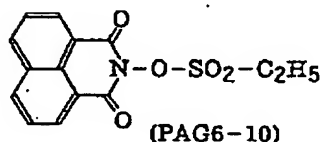
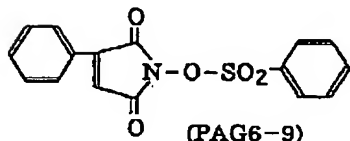
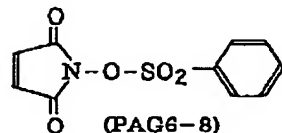
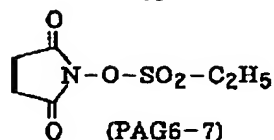
20

30

【0085】

【化33】

51



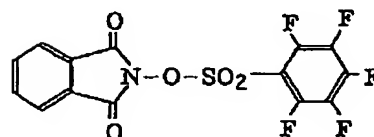
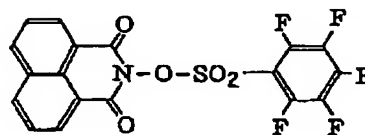
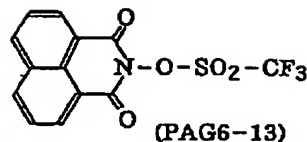
【0086】

【化34】

(27)

特開2001-281864

52



10

【0087】【II】(b) 導電性微粒子または導電性有機高分子（以下、「成分(b)」ともいう）

本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、下記(1)～(8)の物質（帯電防止剤）からなる群から選択される少なくとも一種を含有する。

- (1) カーボンブラックあるいはカーボンファイバー類
- (2) 置換されてもよいカーボンナノチューブ
- (3) ポリパラフェニレン誘導体
- (4) ポリチオフェン誘導体
- (5) ポリパラフェニレンビニレン誘導体
- (6) ポリN-ビニルカルバゾール誘導体
- (7) 側鎖に4級アンモニウム塩構造を有するポリ（メタ）アクリル酸エステル誘導体
- (8) 側鎖に4級アンモニウム塩構造を有するポリスチレン誘導体

【0088】すなわち、本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、上記(1)，(2)の導電性微粒子(b-1)および上記(3)～(8)の導電性有機高分子(b-2)のうち、少なくとも1種を含んでいる。導電性微粒子(b-1)としては、ファーネスブラック（FT、MT）、サーマルブラック（HAF、MAF、FEF、SRF、GPF）、チャンネルブラック、コンタクト法のカーボンブラックなどが挙げられる。本発明の目的においては、アセチレンブラックが好ましい。また、本発明の目的においては、酸性あるいはアルカリ性のカーボンブラックは好ましく、この観点では、酸性のチャンネルブラック、アルカリ製のファーネスブラックは好ましい。さらに、これらのカーボンブラックの添加により、レジストの光露光でのかぶりを防止する観点でチャンネル系は好ましい。また、粒子径が小さいものが好ましい。MT、GPFよりもHAF、ISAF、SAFが好ましい。これらカーボンブラックの添加法と

53

しては、マスターバッチ方式添加が望ましい。例として、市販の以下のものが有効に使うことができる。これらには親水性のものやハイストラクチャーのものも含まれる。

ICB（三菱化学）

タイヤブラック I（三菱化学）

ケッチェンブラック EC、及びケッチェンブラック EC-600JD

ハルカンXC-72

シーストKH（東海カーボン）

シースト9M（東海カーボン）

AB-12（電気化学工業、親水性カーボンブラック）

Printex 85（デグサ、揮発分：1.0%、比表面積：200m²/g）

Special Black 4A（デグサ、揮発分：14%、比表面積：180m²/g）

またグラファイト微粉末も用いられる。例としてはシステマーPA66プレート（昭和電工）などが挙げられる。また、グラッシーカーボン、やカーボンファイバーも挙げられる。カーボンファイバーとしては、PAN系、ピッチ系、気相成長系のものが挙げられる。また、カーボンナノチューブなども好ましく用いられる。カーボンナノチューブとは、グラファイトの一層（グラフィン）を丸めた円筒形の物質である。全て炭素原子でできた円筒形の1次元物質は、直径が約0.5nmから10nm程度、長さは約1m程度の、螺旋構造を持ち、この立体構造がナノチューブに固有な量子物性を与える。アーク放電によってえられた煤（すす）の中に見いだされ、また、レーザー蒸発法やCVD（化学蒸着法）による合成ができる。これら、カーボンブラック、グラファイト微粉末、グラッシーカーボン、カーボンファイバーやカーボンナノチューブの添加量としては、好ましくは、1～40重量%、更に好ましくは3～33重量%である。

【0089】導電性有機高分子（b-2）の具体例としては以下の例が挙げられる。

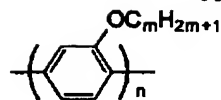
【0090】

【化35】

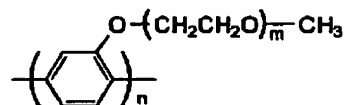
(28)

特開2001-281864

54



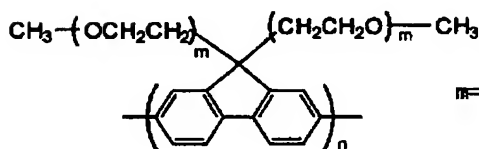
m=8, 10, 12



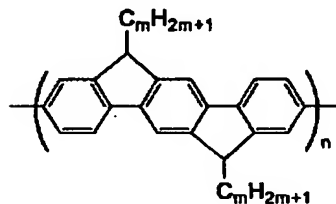
m=1, 2, 3



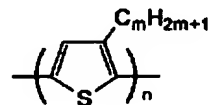
m=4, 6, 8, 10



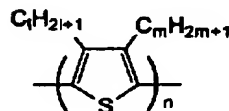
m=1, 2, 3



m=4, 6, 8, 10, 12



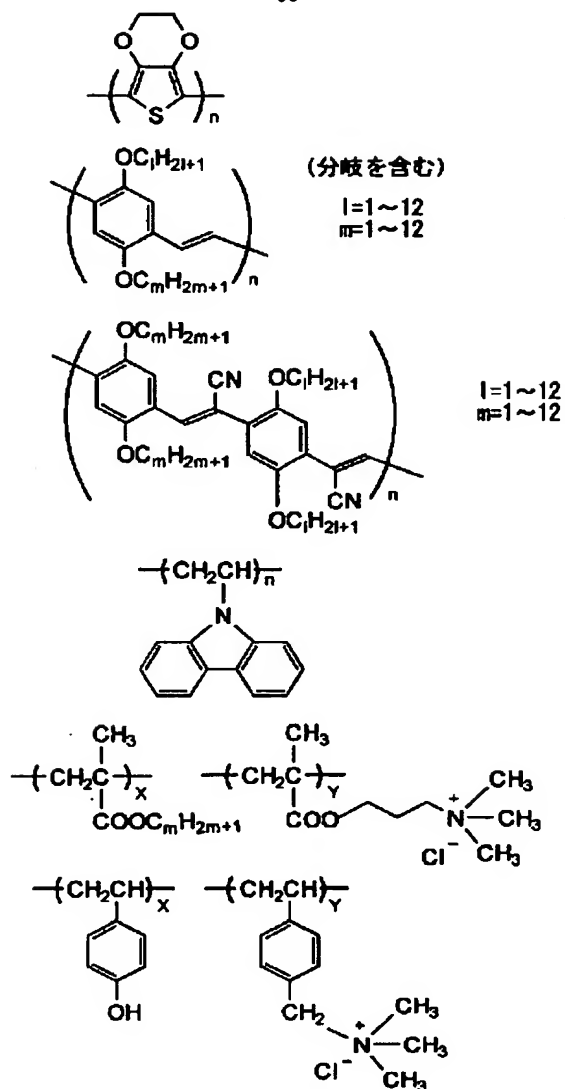
m=1~12

l=1~12
m=1~12

【0091】

【化36】

55



【0092】成分(b)の総含量は、本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物全組成物の固形分に対し、好ましくは10～60重量%、更に好ましくは15～50重量%である。

【0093】〔III〕(c)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂(c-1)または繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂(c-2) (以下、「成分(c)」ともいう)本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、成分(c-1)または(c-2)を含有することができる。

【0094】〔III-1〕酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂(c-1)

本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する樹脂(c-1) (以下、「成分(c-1)」ともいう)、又は(d)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性

(29)

特開2001-281864

56

が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物(以下、「成分(d)」ともいう)のうち少なくともいずれか一方を含有することが好ましい。

【0095】本発明の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物において用いられる成分(c-1)としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-OB^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01}\sim R^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0096】酸分解性基としては好ましくは、シリエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

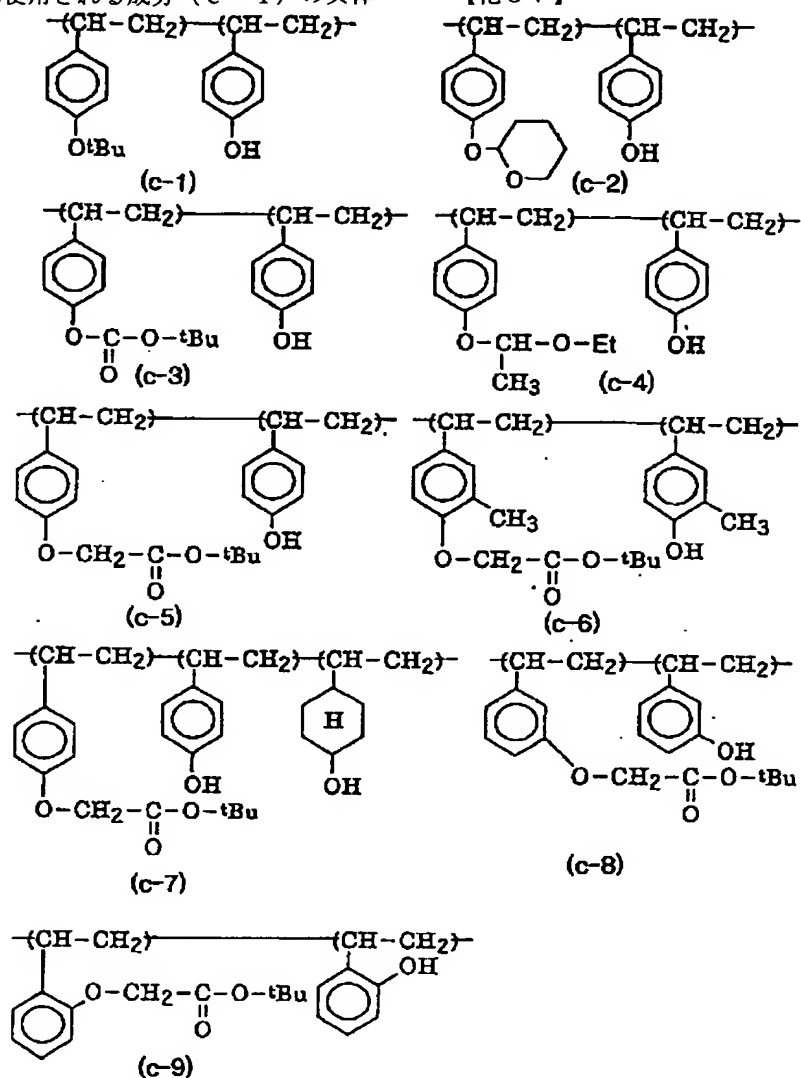
【0097】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0098】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0099】本発明に用いられる成分(c)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合

したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0100】本発明に使用される成分(c-1)の具体



例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0101】

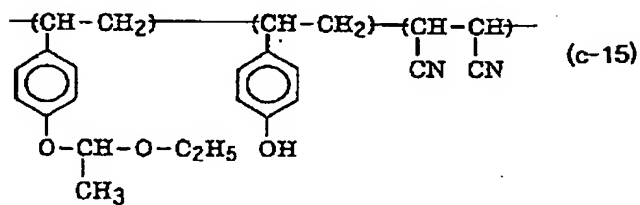
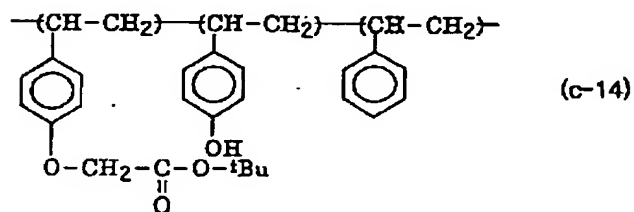
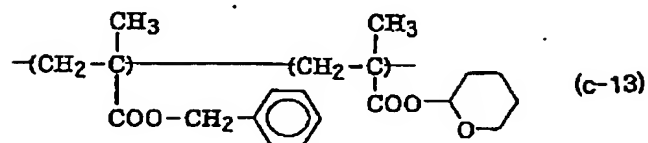
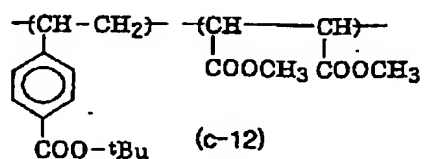
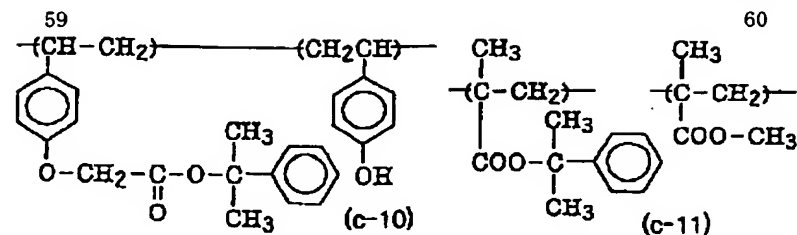
【化37】

【0102】

【化38】

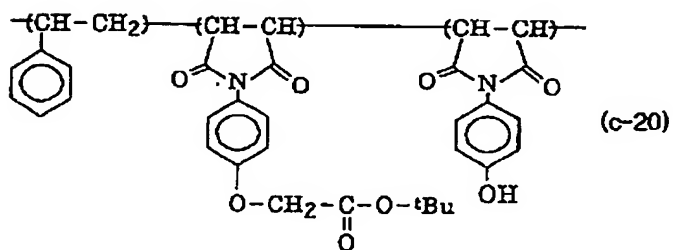
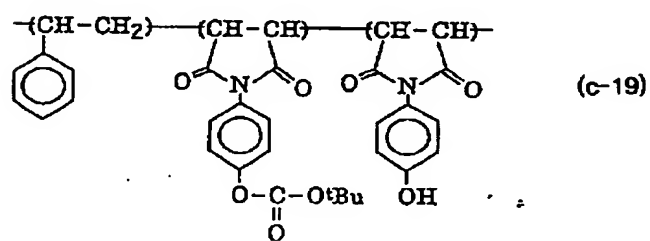
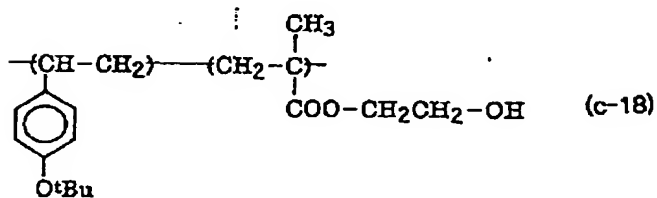
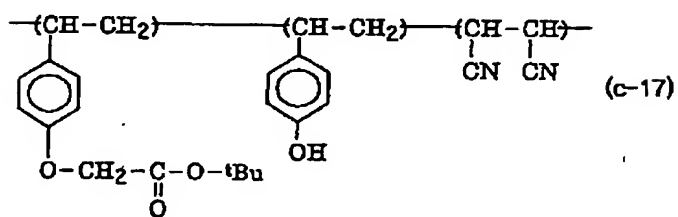
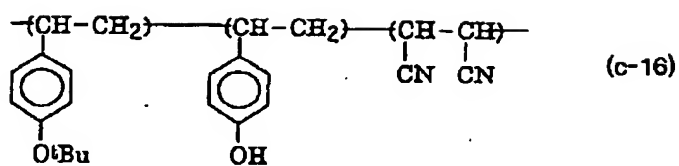
(31)

60



【0103】

【化39】

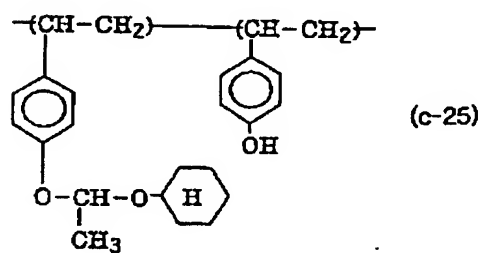
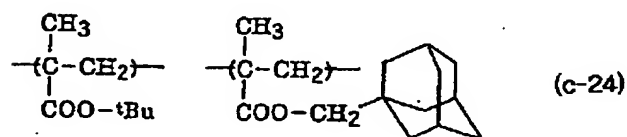
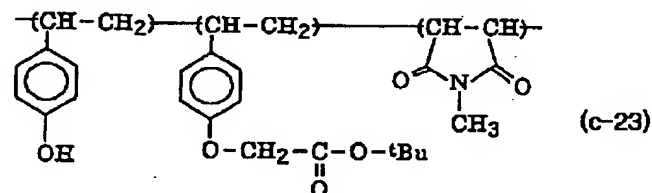
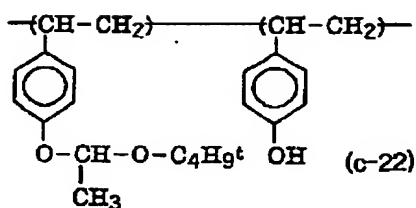
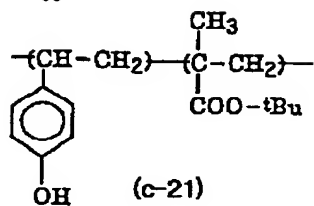


【0104】

【化40】

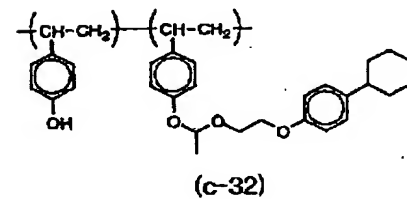
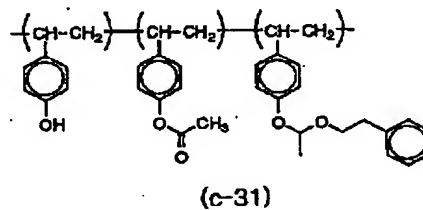
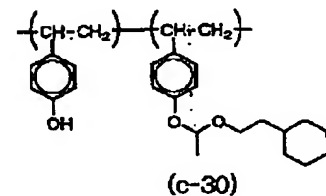
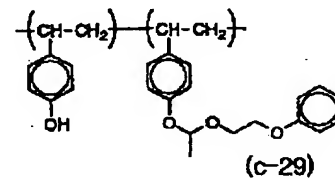
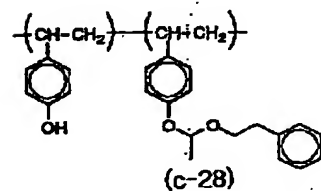
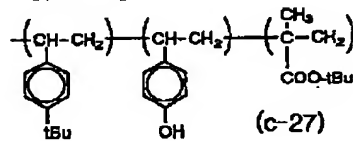
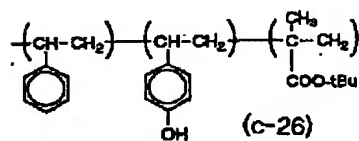
63

64



【0105】

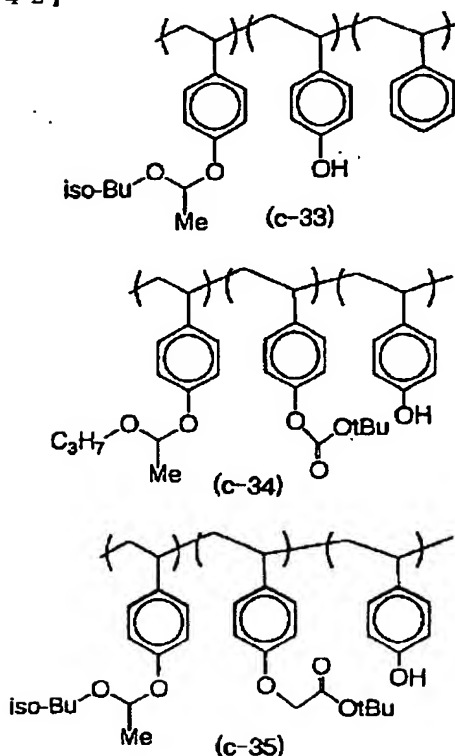
【化41】



65

【0106】

【化42】

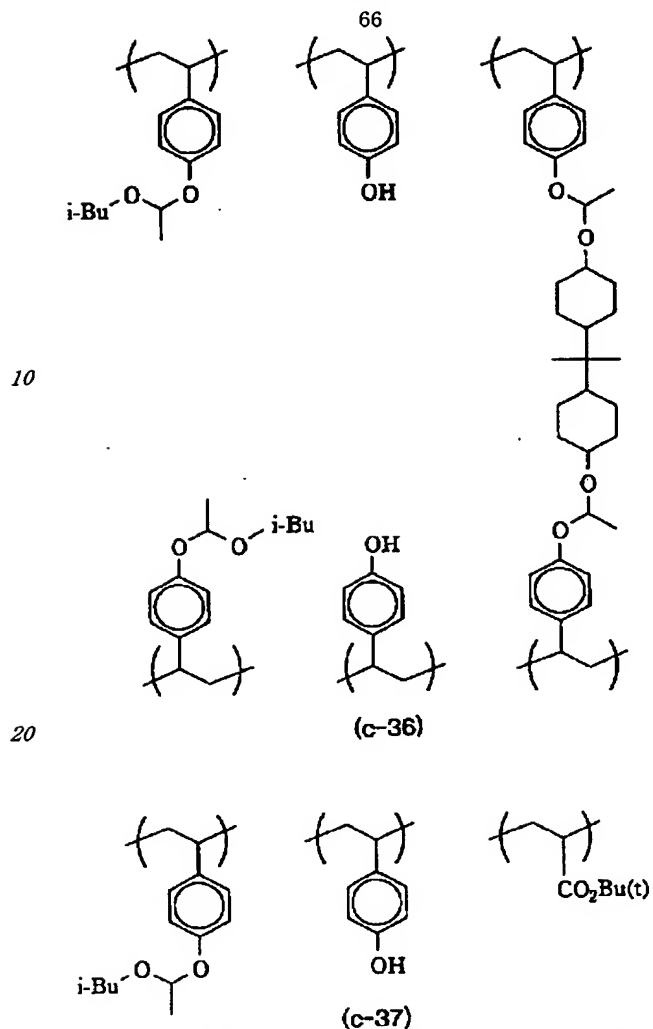


【0107】

【化43】

(34)

特開2001-281864



【0108】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。 $B/(B+S) > 0.7$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0109】成分(c-1)の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好

となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。また、成分(c-1)は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0110】【III-2】本発明のポジ型レジスト組成物には、その他の成分として、繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂(c-2)(以下、「(c-2)成分」あるいは「(c-2)アルカリ可溶性樹脂」ともいう)を使用することができる。すなわち、本発明の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物において、(c-2)成分として、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶性樹脂を用いることができる。(c-2)成分を用いる場合、上記(c-1)成分である酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を配合する必要は必ずしもない。勿論、(c-1)成分との併用を排除するものではない。本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる(c-2)アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラン化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5~30モル%のo-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましい(c-2)アルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0111】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等

のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

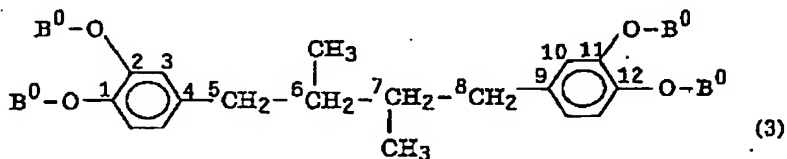
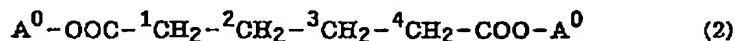
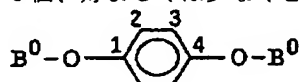
【0112】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0113】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは5000~100000である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらの(c-2)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよ

い。

【0114】〔IV〕(d) 低分子溶解阻止化合物

(以下、「(d) 成分」ともいう) 本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、後に詳述する(f) ビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物から選択される少なくとも1種の化合物と共に、(d) 成分を含有するのが好ましい。(d) 成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液に対する溶解性が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物である。本発明の組成物に配合される好ましい(d) 成分は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個經由する化合物である。より好ましい(d) 成分は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくと



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0116】また、(d) 成分である低分子溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは300~3,000、更に好ましくは500~2,500である。

【0117】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、

も11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。(d) 成分である低分子溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0115】

【化44】

又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 、及び $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0118】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキ

71

シプロボキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0119】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0120】(d)成分としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0121】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-15885

(37)

特開2001-281864

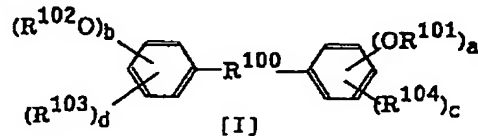
72

5号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

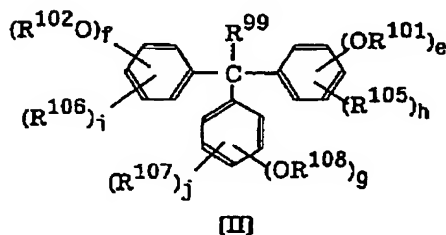
【0122】より具体的には、一般式【I】～【XV I】で表される化合物が挙げられる。

【0123】

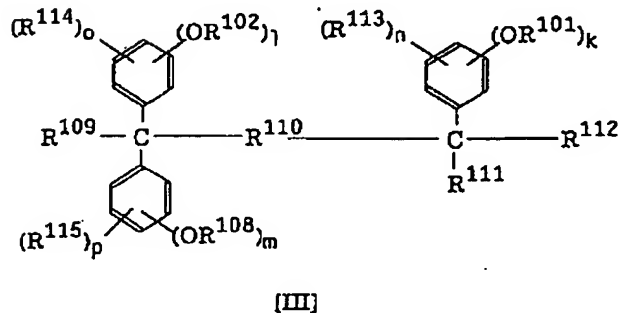
【化45】



20



30



40

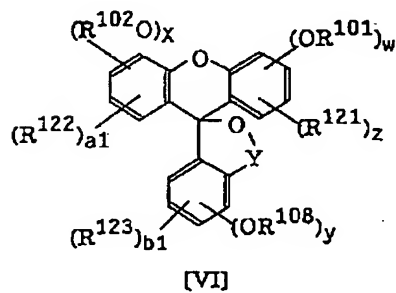
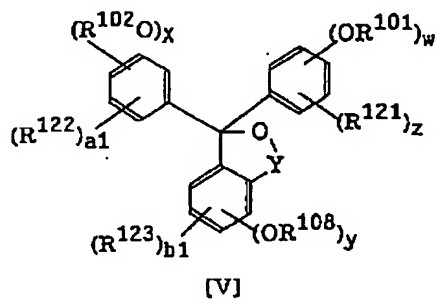
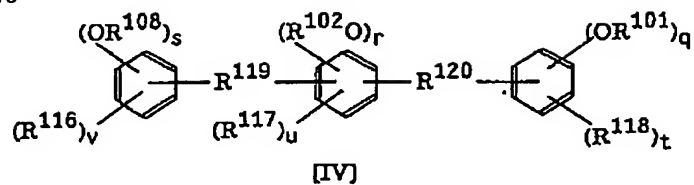
【0124】

【化46】

73

(38)

74

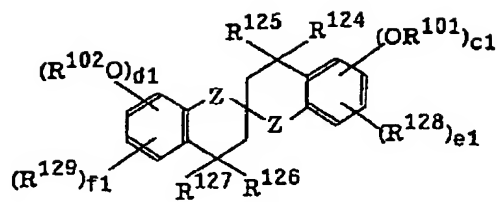


【0125】

【化47】

75

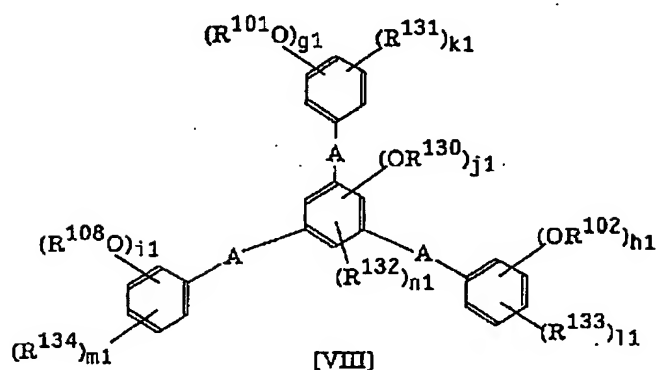
(39)



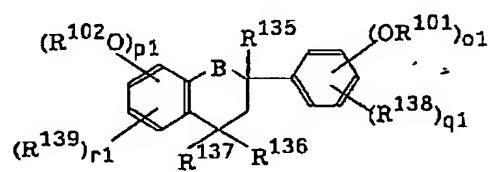
[VII]

特開2001-281864

76



[VIII]



[IX]

【0126】

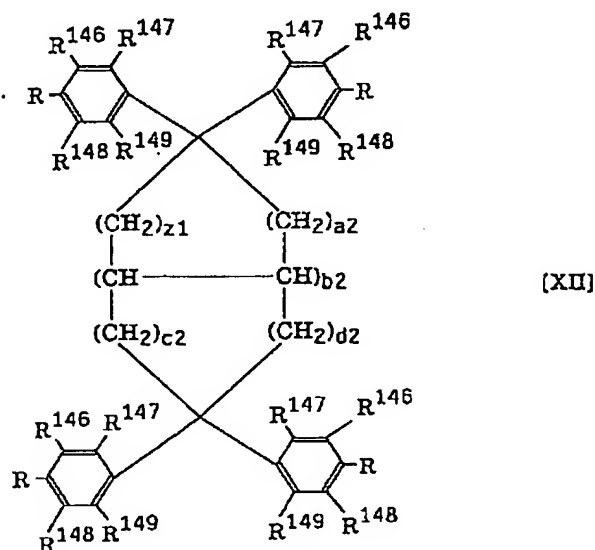
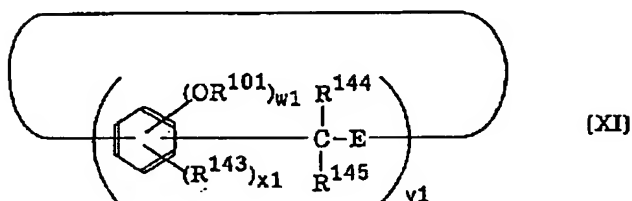
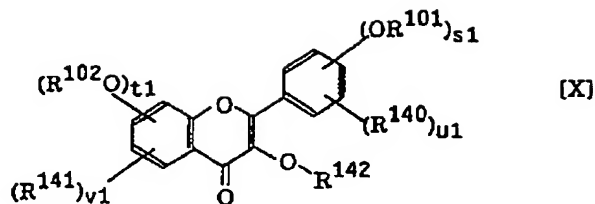
【化48】

(40)

特開2001-281864

77

78

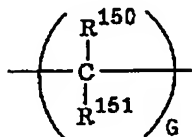


【0127】ここで、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R^0$ 、 $-\text{COO}-\text{C}(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0128】 R^{100} ： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHC}$ 、 $-\text{ONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、もしくは

【0129】

【化49】



【0130】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なってもよく、水素原

子、アルキル基、アルコキシ基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン原子、 $-\text{R}^{152}-\text{COOR}^{153}$ もしくは $-\text{R}^{154}-\text{OH}$ 、

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

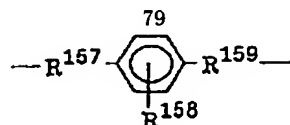
R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 $R^{138}\sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、もしくは $-\text{N}(R^{155})(R^{156})$ (ここで、 R^{155} 、 R^{156} ：H、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0131】

【化50】



【0132】 R^{157} 、 R^{159} ：同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシ基、

R^{158} ：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシ基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

【0133】 R^{119} 、 R^{120} ：同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、 $R^{124} \sim R^{127}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子もしくはアルキル基、

$R^{135} \sim R^{137}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

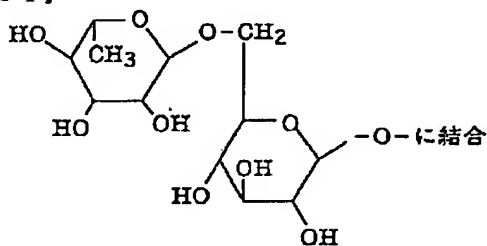
R^{142} ：水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})$

(R^{02}) (R^{03}) 又は $-CO-O-C(R^{01})$ (R^{02})

(R^{03}) 、もしくは

【0134】

【化51】



【0135】 R^{144} 、 R^{145} ：同一でも異なってもよく、

(41)

特開2001-281864

80

く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

$R^{146} \sim R^{149}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

Y ： $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z 、 B ：単結合、もしくは $-O-$ 、

A ：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E ：単結合、もしくはオキシメチレン基、

$a \sim z$ 、 $al \sim yl$ ：複数の時、 $()$ 内の基は同一又は異なってもよい、

$a \sim q$ 、 s 、 t 、 v 、 $gl \sim il$ 、 $kl \sim ml$ 、 ol 、 ql 、 sl 、 ul ：0もしくは1~5の整数、

r 、 u 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $al \sim fl$ 、 pl 、 rl 、 tl 、 $vl \sim xl$ ：0もしくは1~4の整数、

jl 、 nl 、 zl 、 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 ：0もしくは1~3の整数、 zl 、 a_2 、 c_2 、 d_2 のうち少なくとも1つは1以上、

yl ：3~8の整数、

$(a+b)$ 、 $(e+f+g)$ 、 $(k+l+m)$ 、 $(q+r+s)$ 、 $(w+x+y)$ 、 (c_1+d_1) 、 $(g_1+h_1+i_1+j_1)$ 、 (o_1+p_1) 、 $(s_1+t_1) \geq 2$ 、

$(j_1+n_1) \leq 3$ 、

$(r+u)$ 、 $(w+z)$ 、 $(x+al)$ 、 $(y+b_1)$ 、 (c_1+e_1) 、 (d_1+f_1) 、 (p_1+r_1) 、 (t_1+v_1) 、 $(x_1+w_1) \leq 4$

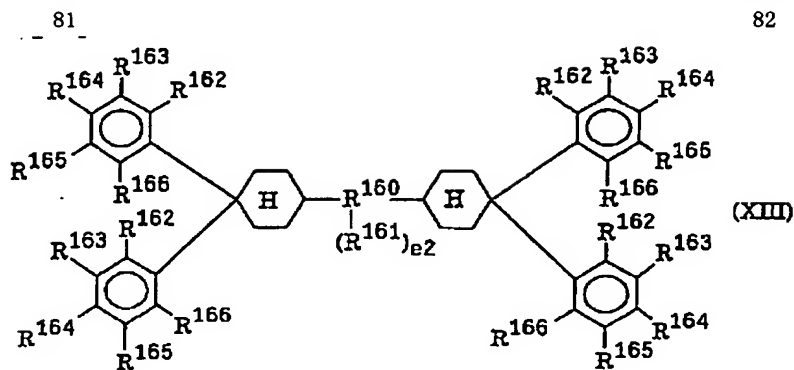
30、但し一般式[V]の場合は $(w+z)$ 、 $(x+al) \leq 5$ 、

$(a+c)$ 、 $(b+d)$ 、 $(e+h)$ 、 $(f+i)$ 、 $(g+j)$ 、 $(k+n)$ 、 $(l+o)$ 、 $(m+p)$ 、 $(q+t)$ 、 $(s+v)$ 、 (g_1+k_1) 、 (h_1+l_1) 、 (i_1+m_1) 、 (o_1+q_1) 、 $(s_1+u_1) \leq 5$ 、

を表す。

【0136】

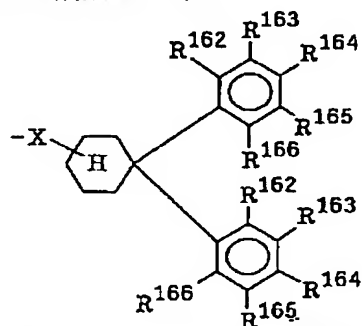
【化52】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-$

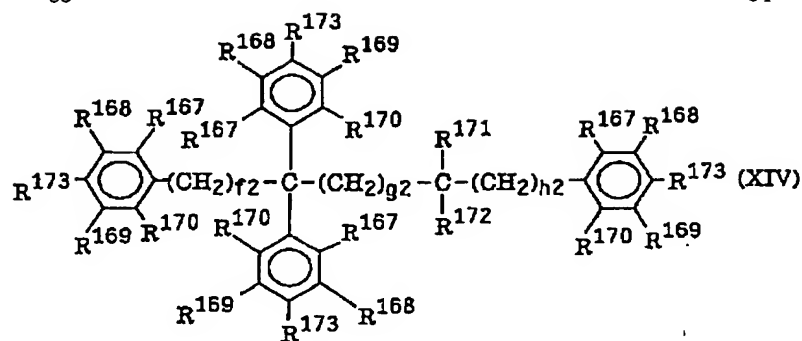
R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X : 2価の有機基、

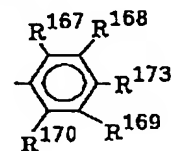
e2 : 0もしくは1、を表わす。



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

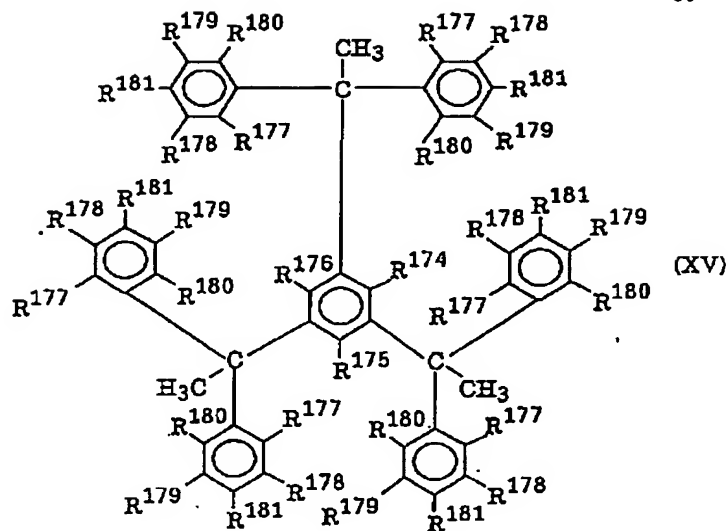
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0138】

【化54】



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0139】

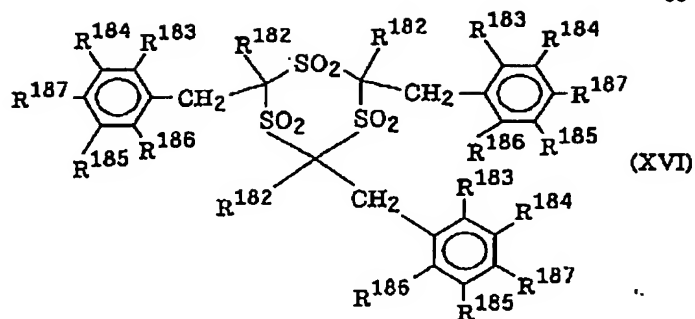
【化55】

(45)

特開2001-281864

87

88



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

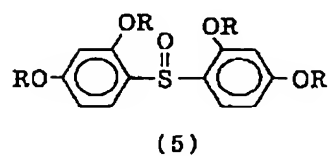
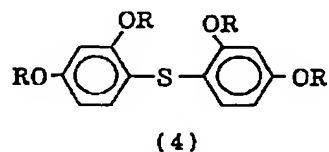
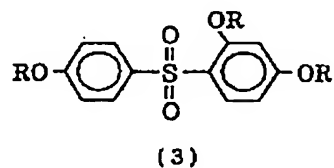
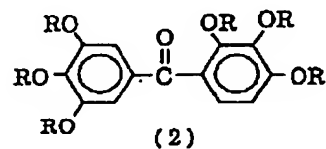
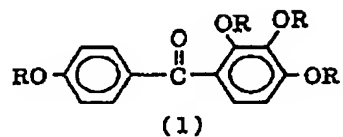
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0140】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0141】

【化56】



(46)

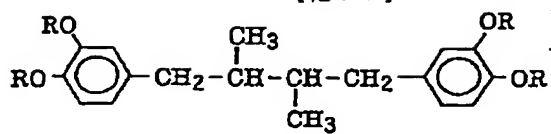
特開2001-281864

90

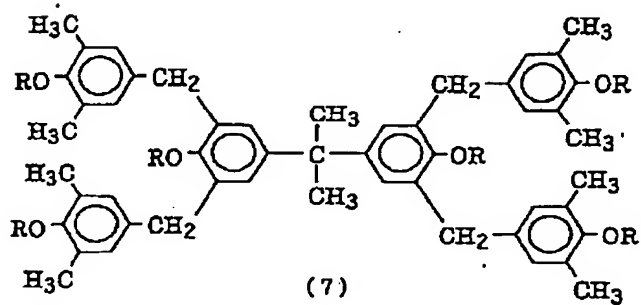
【0142】

89

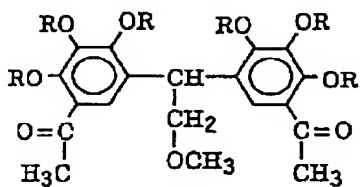
【化57】



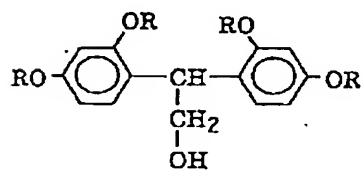
(6)



(7)



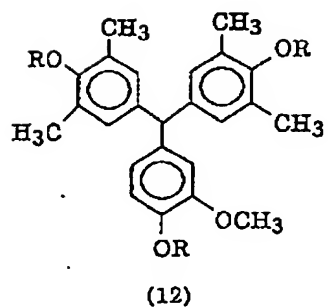
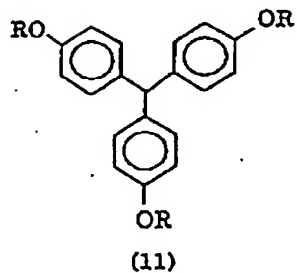
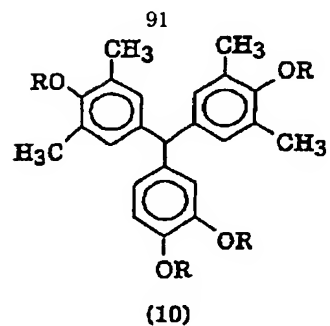
(8)



(9)

【0143】

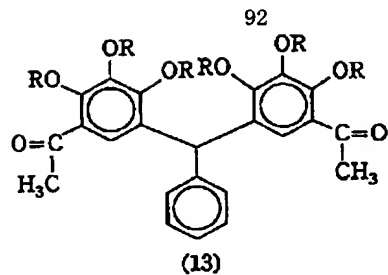
【化58】



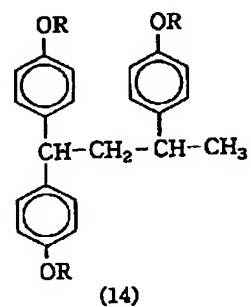
【0144】
【化59】

(47)

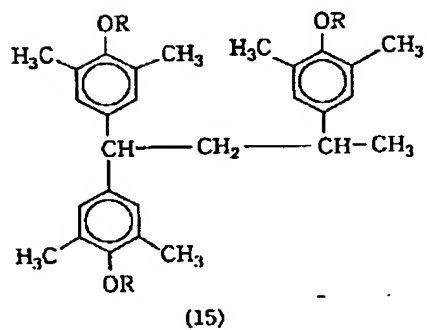
特開2001-281864



10

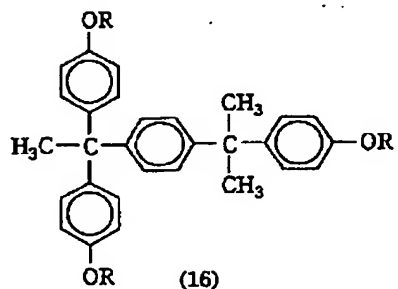


20

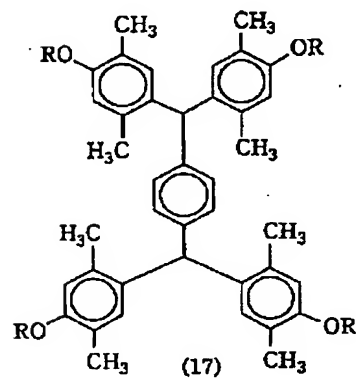


30 【0145】
【化60】

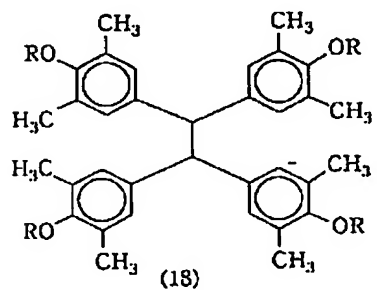
93



(16)



(17)



(18)

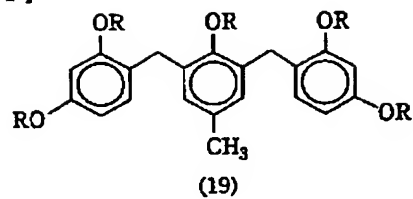
(48)

特開2001-281864

94

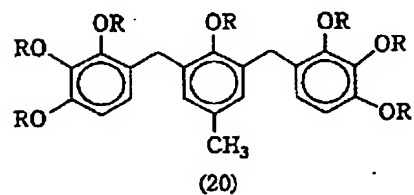
【0146】

【化61】



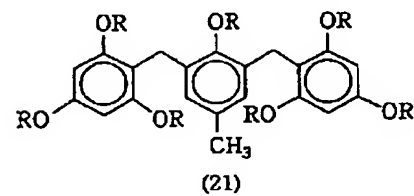
(19)

10

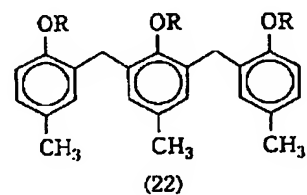


(20)

20



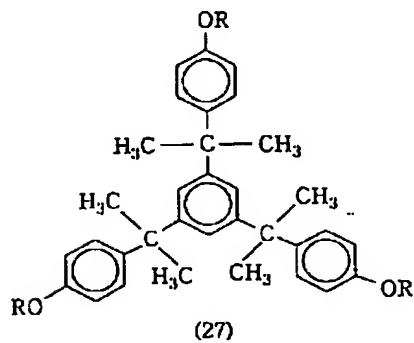
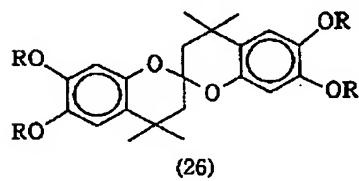
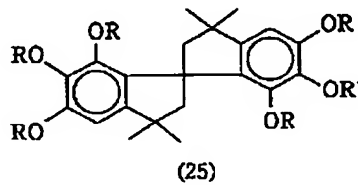
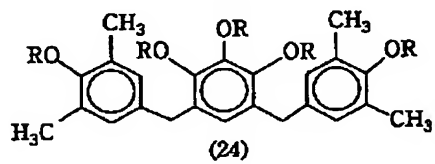
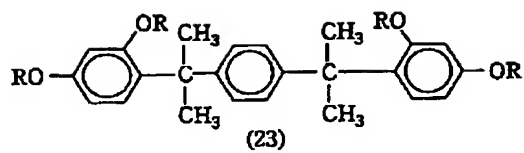
(21)



(22)

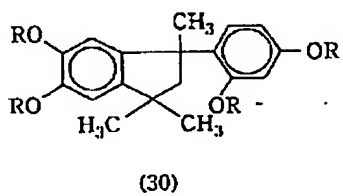
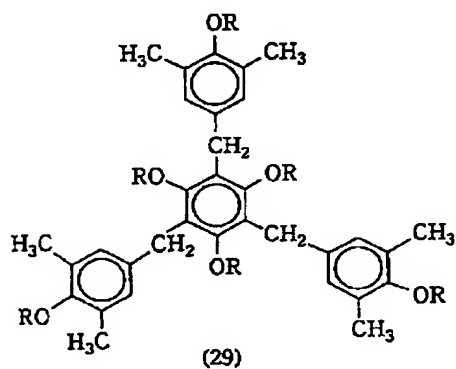
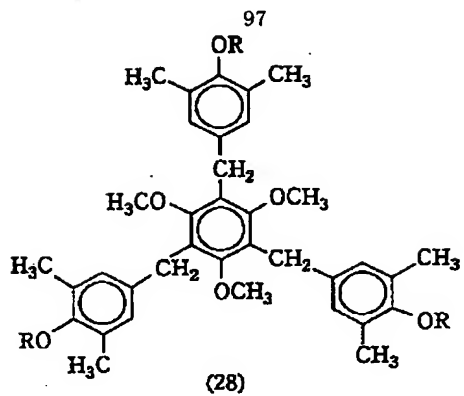
【0147】

30 【化62】



【0148】

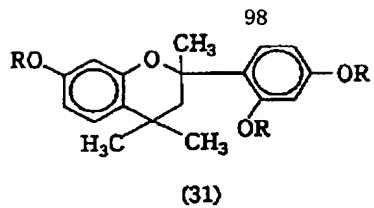
【化63】



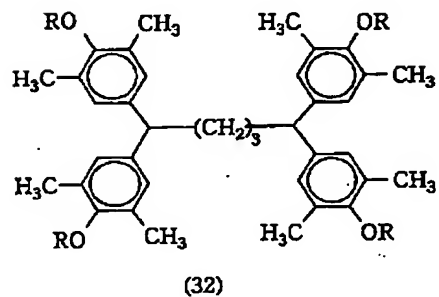
【0149】
【化64】

(50)

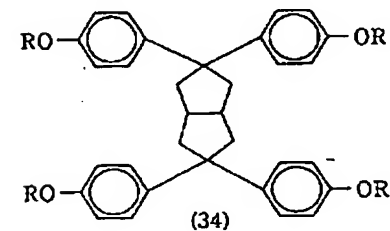
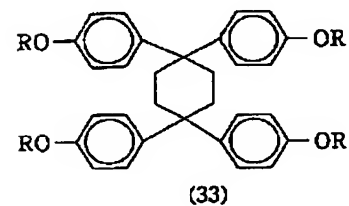
特開2001-281864



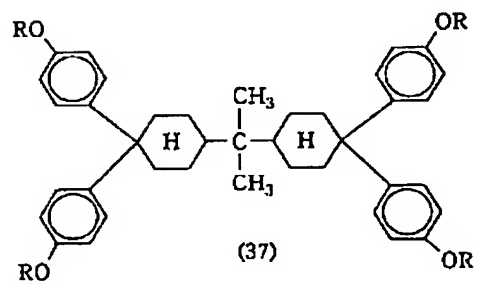
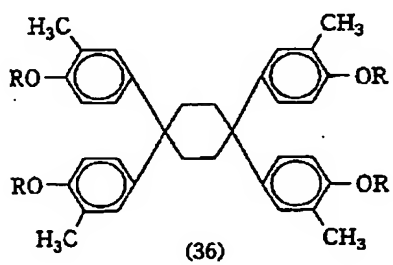
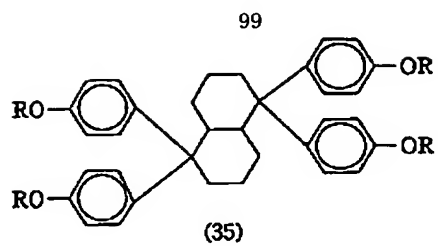
10



20



30 【0150】
【化65】



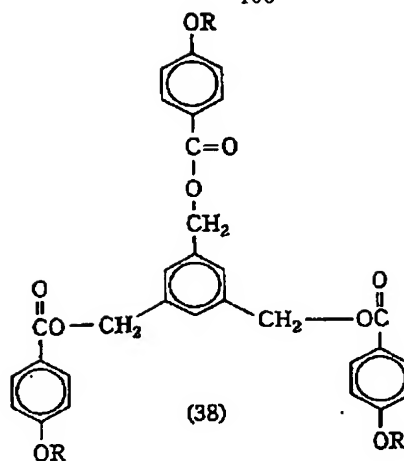
【0151】
【化66】

(51)

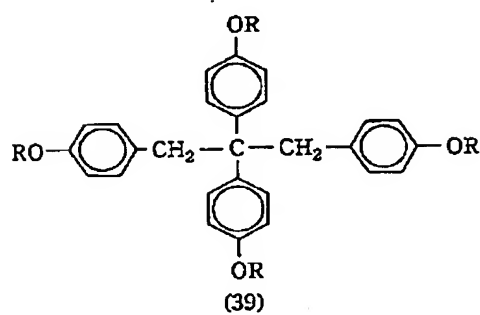
特開2001-281864

100

10



20

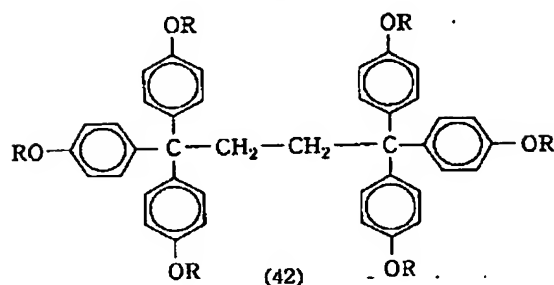
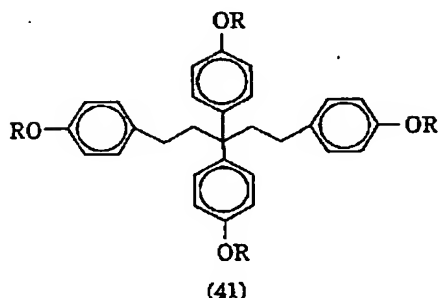
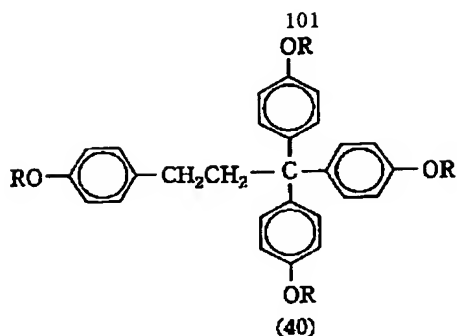


【0152】
【化67】

(52)

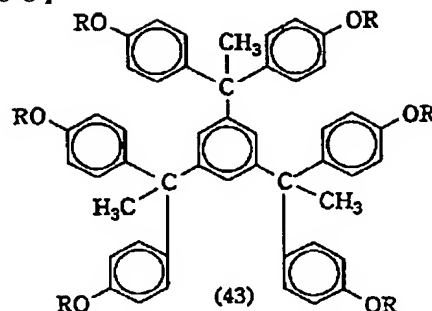
特開2001-281864

102

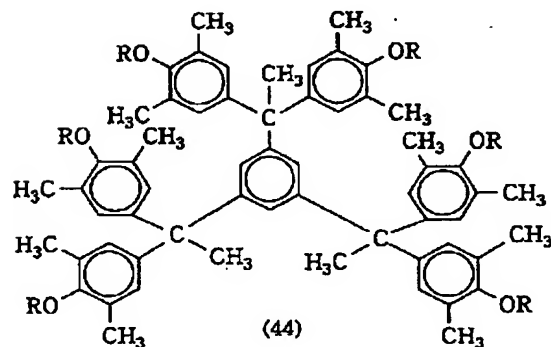


【0153】

【化68】



10

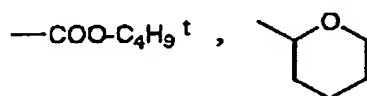


20

【0154】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、

【0155】

【化69】



【0156】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0157】【V】(f) ビニル化合物、シクロアルカン化合物、環状エーテル化合物、ラクトン化合物、アルデヒド化合物から選択される少なくとも一種の化合物

【0158】本発明で用いられるビニル化合物としては後述するビニルエーテル類、スチレン、 α -メチルスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*m*-ニトロスチレン、*p*-プロモスチレン、3,4-ジクロロスチレン、2,5-ジクロロスチレン、*p*-ジメチルアミノスチレン等のスチレン類、2-イソプロペニルフラン、2-ビニルベンゾフラン、2-ビニルジベンゾフラン等のビニルフラン類、2-イソプロペニルチオフェン、2-ビニルフ

エノキサチン等のビニルチオフェン類、*N*-ビニルカルバゾール類、ビニルナフタリン、ビニルアントラセン、アセナフチレン等を用いることができる。

【0159】本発明で用いられるシクロアルカン化合物としては、フェニルシクロプロパン、スピロ[2,4]ヘプタン、スピロ[2,5]オクタン、スピロ[3,4]オクタン、4-メチルスピロ[2,5]オクタン、スピロ[2,7]デカン等を用いることができる。環状エーテル化合物としては、4-フェニルー1,3-ジオキササン等のジオキササン類、3,3-ビスクロロメチルオキセタン等のオキセタン類、トリオキササン、1,3-ジオキセパン等の化合物を用いることができる。更にアリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のグリシジルエステル類、エピコートの商品名で市販されているビスフェノールA型エポ

50

キシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の化合物を用いることができる。

【0160】本発明で用いられるラクトン化合物としては、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 α , α -ジメチル- β -プロピオラクトン、 α -メチル- β -プロピオラクトン等の化合物を用いることができる。

【0161】本発明で用いられるアルデヒド化合物としては、バレリアルデヒド、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、シクロヘキサナール、フェニルアセトアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド化合物、メタアクロレイン、クロトンアルデヒド、2-メチル-2-ブテナール、2-ブチナール、サフラナール等の脂肪族不飽和アルデヒド化合物、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、シナムアルデヒド等の芳香族アルデヒド化合物、トリプロモアセトアルデヒド、2, 2, 3-トリクロロブチルアルデヒド、クロロベンズアルデヒド等のハロゲン置換アルデヒド化合物、グリセルアルデヒド、アルドール、サリチルアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、ピペロナール等のヒドロキシ及びアルコキシ置換アルデヒド化合物、アミノベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド等のアミノ及びニトロ置換アルデヒド化合物、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物、フェニルグリオキサル、ベンゾイルアセトアルデヒド等のケトアルデヒド化合物及びこれらの誘導体を用いることができる。

【0162】成分(f)としては、本発明の効果が顕著になる点で、ビニル化合物が好ましく、より好ましくはビニルエーテル化合物であり、特に前記一般式(A)で表わされる化合物が好ましい。一般式(A)において、 R_a 、 R_b 及び R_c がアリール基の場合、一般に4~20個の炭素原子を有し、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノアシル基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、スルホニル基、シアノ基又はハロゲン原子により置換されていてよい。ここで、炭素数4~20個のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0163】 R_a 、 R_b 及び R_c がアルキル基を表す場合には、炭素数1~20の飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は脂環のアルキル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、オキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基により置換されていてよい。こ

で、炭素数1~20個の飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は脂環のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、2-ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等を例示することができる。

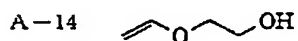
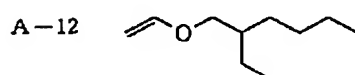
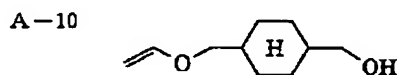
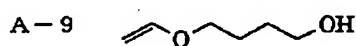
【0164】また、 R_a 、 R_b 及び R_c のいずれか2つが結合して形成する飽和又はオレフィン性不飽和の環、具体的には、シクロアルカン又はシクロアルケンとしては、通常3~8、好ましくは5又は6個の環員を表す。

【0165】本発明において、一般式(I)において、好ましいのは、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちひとつがメチル基、もしくはエチル基で、残りが水素原子であるエノールエーテル基、更に好ましいのは R_a 、 R_b 及び R_c がすべて水素である下記一般式[A-1]である。

【0166】一般式[A-1] $CH_2=CH-O-R$ (R :アルキル、置換アルキル) ここでアルキル基は、炭素数1~30個の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。置換アルキル基は、炭素数1~30個の直鎖状、分岐状あるいは環状の置換アルキル基である。

【0167】上記において、炭素数1~30個の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、エチル基、直鎖状、分岐状あるいは環状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。上記において、アルキル基の更なる置換基として好ましいものは、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラールキル基、イミド基、ヒドロキシメチル基、 $-O-R_{1001}$ 、 $-C(=O)-R_{1002}$ 、 $-O-C(=O)-R_{1003}$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 R_{1004} 、 $-S-R_{1005}$ 、 $-C(=S)-R_{1006}$ 、 $-O-C(=S)-R_{1007}$ 、 $-C(=S)-O-R_{1008}$ 、等の置換基が挙げられる。ここで、 $R_{1001} \sim R_{1008}$ は、各々独立に、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、ス

ルホニルアミノ基、イミド基、 $-(CH_2CH_2-O)_n$
 $-R_{1009}$ （ここでnは1～20の整数を表し、 R_{1009} は
 水素原子又はアルキル基を表す）、置換基を有してい
 もよい、アリール基又はアラルキル基（ここで、置換基
 としては、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、ア
 ルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シア
 ノ基、アシル基、アリール基、アラルキル基を挙げるこ



【0170】

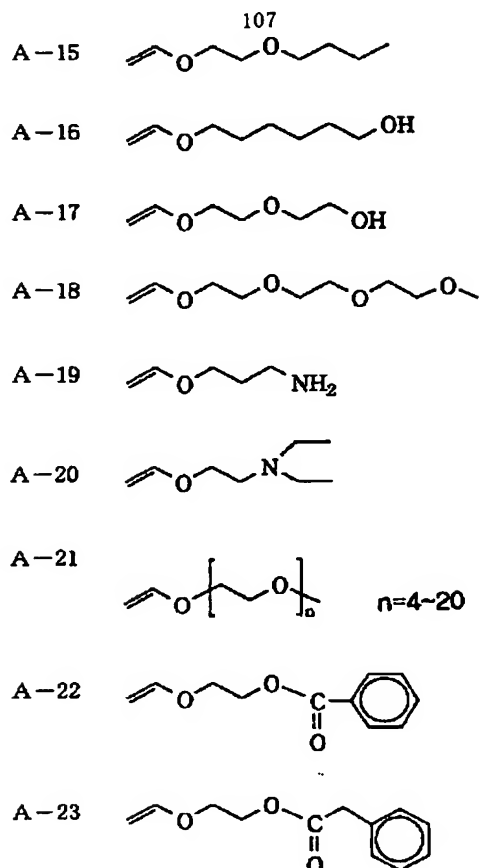
【化71】

とができる)を表す。

【0168】一般式(A)で表わされる化合物として
 は、以下に示すものが好ましい態様として挙げられる
 が、これらに限定されるものではない。

【0169】

【化70】

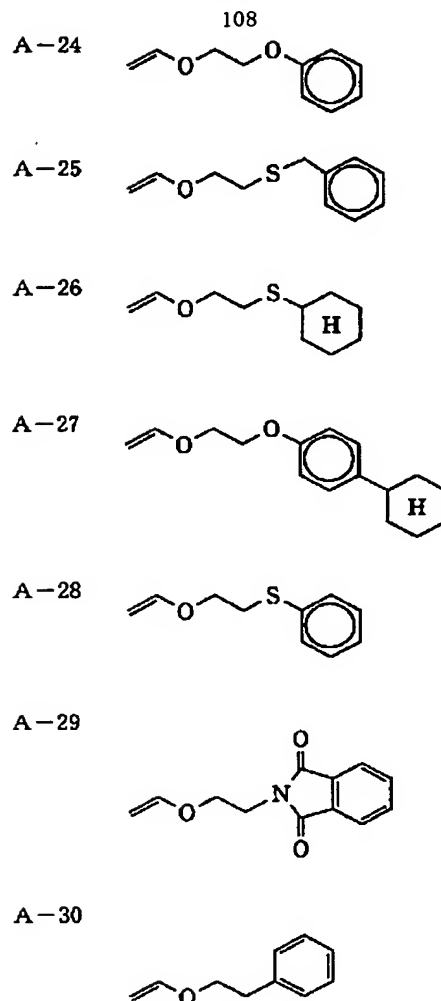


【0171】

【化72】

(55)

特開2001-281864



【0172】上記一般式〔A-1〕で示される化合物の
 30 合成法としては、例えばStephen. C. Lapin, Polymers
 Paint Colour Journal, 179(4237), 321(1988)に記載
 されている方法、即ち、アルコール類もしくはフェノール
 類とアセチレンとの反応、又はアルコール類もしくは
 フェノール類とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの
 反応により合成することができる。また、カルボン酸化
 40 合物とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応によ
 っても合成することができる。本発明の電子線またはX
 線用ポジ型レジスト組成物中の、化合物(f) (好まし
 くは上記一般式(A)で表される化合物)の添加量とし
 ては、レジスト組成物全重量(固形分)に対して0.5
 ~50重量%が好ましく、より好ましくは3~30重量
 %である。

【0173】ここで、本発明の電子線またはX線用ポジ
 型レジスト組成物の構成例を以下に例示する。しかし、
 本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

1) 上記成分(a)、上記成分(b)及び上記成分(c
 -1)を含む電子線またはX線用ポジ型レジスト組成
 物。

2) 上記成分(a)、上記成分(b)、上記成分(c-
 50 1)及び上記成分(d)を含む電子線またはX線用ポジ

型レジスト組成物。

3) 上記成分(a)、上記成分(b)、上記成分(c-2)及び上記成分(d)を含む電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

4) 上記成分(a)、上記成分(b)、上記成分(c-1)及び上記成分(f)を含む電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

5) 上記成分(a)、上記成分(b)、上記成分(c-1)、上記成分(d)及び上記成分(f)を含む電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

6) 上記成分(a)、上記成分(b)、上記成分(c-2)、上記成分(d)及び上記成分(f)を含む電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

上記各構成例において、成分(c-1)および成分(c-2)の組成物中の使用量は、各々全組成物の固形分に対して40～99重量%が好ましく、より好ましくは50～90重量%である。

【0174】前記成分(d)の組成物中の使用量は、上記各構成例いずれでも、全組成物の固形分に対し3～45重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～20重量%である。

【0175】〔VI〕その他の成分

本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0176】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0177】このフェノール化合物の好ましい添加量は(e)アルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好まし

くない。

【0178】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0179】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

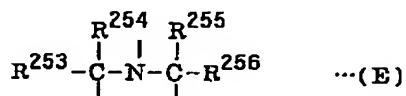
【0180】本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0181】

【化73】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0182】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジ

ン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール等が挙げられ、中でも好ましくは、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0183】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001~10重量%、

好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満ではその添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0184】本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用することができる。本発明において、塗布溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましく、これにより、面内均一性に優れるようになる。半導体の更なる進歩を追求していくと本質的な高解像力等の性能に加え、感度、塗布性、最小塗布必要量、基板との密着性、耐熱性、組成物の保存安定性等の種々の観点より高性能の組成物が要求されている。最近では、出来上がりのチップの取れる絶対量を増やすため大口径のWaferを使用してデバイスを作成する傾向にある。特に、電子線、X線用レジストの場合、スループットの低下が懸念され、より大口径のWaferに塗布する状況が増えてくる。しかしながら、大口径に塗布すると、塗布性、特に面内の膜厚均一性の低下が懸念されるため、大口径のWaferに対しての膜厚面内均一性の向上が要求されている。この均一性を確認することができる手法としてWafer内の多数点で膜厚測定を行い、各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍の値で均一性を確認することができる。この値が小さい程面内均一性が高いと言える。値としては、標準偏差の3倍の値が100以下が好ましく、50以下がより好ましい。

【0185】その他、本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物には、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を使用することができる。例えば、エフトップEF301、EF303（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、F08（大日本インキ（株）製）、サーフロン

S-382、SC-101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。また、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上を組み合わせで添加することもできる。

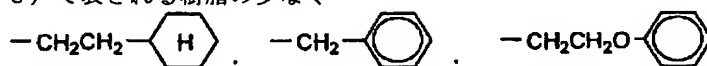
【0186】本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物は、溶剤に溶かした後濾過することができる。そのために使用されるフィルターは、レジスト分野で使用されるものの中から選択され、具体的にはフィルターの材質が、ポリエチレン、ナイロン又はポリスルホンを含むものが使用される。より具体的には、ミリボア社製のマイクロガード、マイクロガードPlus、マイクロガードミニケム-D、マイクロガードミニケム-D PR、ミリボア オブチマイザーDEV/DEV-C、ミリボア オブチマイザー16/14、ポール社製のウルチボアN66、ポジダイン、ナイロンファルコン等が挙げられる。また、フィルターの孔径については下記の方法により確認したものを使用できる。つまり超純水中にPSL標準粒子（ポリスチレンラテックスビーズ 粒子径0.100μm）を分散させて、チューブポンプにてフィルター1次側に連続的に定流量で流し、チャレンジ濃度をパーティクルカウンターにより測定し、90%以上捕捉できたものを孔径0.1μmフィルターと

して使用できる。

【0187】本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0188】本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0189】次に、本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物について説明する。本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物は、(a)電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、(b)導電性微粒子または導電性有機高分子からなる群から選択される少なくとも一種、または(c-2)繰り返し単位内に芳香族環を有するアルカリ可溶性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種、を含有するものであり、具体的には、電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物において前記した成分(a)、成分(b)および成分(c-2)と同様である。本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物において、成分(c-2)としては、前記の一般式(c-a)~(c-e)で表される樹脂の少なく



【0193】 R_{214} の酸分解性基としては、*t*-ブチル基、又は上述の $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-R_{213}$ 基等を挙げることができる。

【0194】一般式(c-a)~(c-d)において、 $0 < l \leq 100$ であるが、好ましくは $3 < l \leq 70$ であり、より好ましくは $5 < l \leq 50$ である。*m*、*n*、*o*、*p*については、 $0 \leq m, n, o, p < 100$ であるが、好ましくは $20 \leq m, n, o, p \leq 70$ であり、より好ましくは $30 \leq m, n, o, p \leq 50$ である。 $l+m+n+o+p=100$

【0195】一般式(c-a)~(c-d)で表される樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲にあることが好ましい。1,000未満では露光部

とも一種が好ましい。

【0190】一般式(c-a)~(c-e)で表される樹脂は、Macromolecules(1995), 25(11), 3787~3789, Polym. Bull. (Berlin)(1990), 24(4), 385~389, 特開平8-286375に記載されているラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法を使用して、対応するモノマーを組み合わせて重合することにより合成できる。なお、分子内に水酸基を有するモノマーを使用する場合は、あらかじめ水酸基を保護しておき重合後に保護基を外す方法が好ましい。また、酸の作用により分解しうる基で保護する場合も、ポリマー合成終了後に保護基を導入する方法が一般的である。

【0191】一般式(c-a)~(c-d)において、 $R_{201} \sim R_{205}$ 、 $R_{301} \sim R_{305}$ 、 $R_{401} \sim R_{405}$ 、 $R_{401} \sim R_{405}$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。 $R_{206} \sim R_{211}$ 、 $R_{306} \sim R_{311}$ 、 $R_{406} \sim R_{411}$ 、 $R_{506} \sim R_{511}$ の炭素数1~4個のアルキル基あるいはアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基が、またアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。 R_{213} の酸分解性基は、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、ピラニルエーテル基及び $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-R_{213}$ で表されるアセタール基を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(R_{213} は、炭素数1~8個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基(具体的には、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、または下記に示す基が挙げられる。

【0192】

【化74】

の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、分子量分布(M_w/M_n)は、1.0~1.5となる(単分散ポリマー)ほうが現像残さが少なくなり好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算をもって定義される。

【0196】また、一般式(c-e)において、 R_{601} は、水素原子又はメチル基を表す。 R_f 、 R_g 、 R_h 、 R_i 、 R_y 、 R_z は、それぞれ独立に、炭素数1から12の直鎖状、分岐状、あるいは、環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいは水素原子を表す。また、これらは互いに

117

連結して炭素数24以下の5員以上の環を形成してもよい。r, s, t, u, v, w, xは、0～3までの整数を表し、 $r+w+x=0, 1, 2, 3$ を満たす。

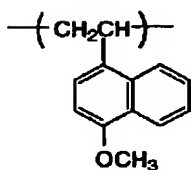
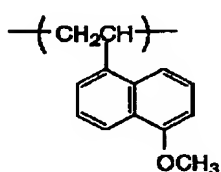
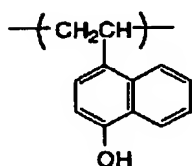
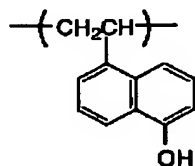
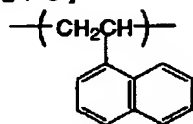
【0197】 R_f 、 R_g 、 R_h 、 R_i 、 R_y 、 R_z の例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基などが挙げられる。 R_f 、 R_y 、 R_z 又は R_g 、 R_h 、 R_i は、ジアキソール環、メチル置換ジアキソール環、エチル置換ジアキソール環、フェニル置換ジアキソール環、ジメチル置換ジアキソール環、ジオキサソル環を形成するものが好ましい。

【0198】Lの例としては、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ などが挙げられる。

【0199】以下に、一般式(c-e)で表される樹脂の好ましい具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0200】

【化75】



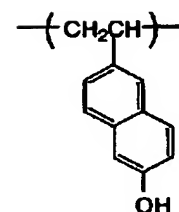
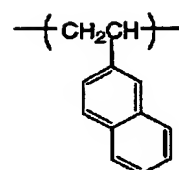
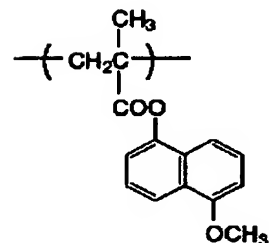
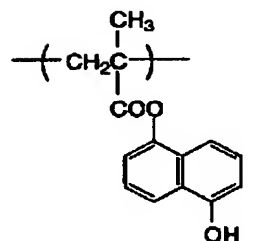
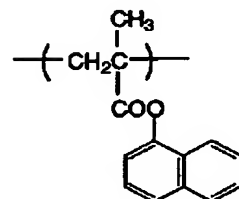
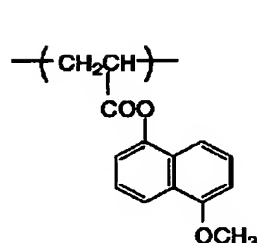
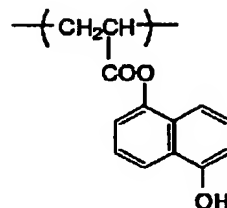
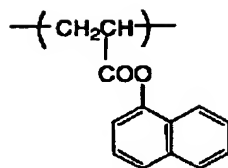
【0201】

【化76】

(60)

特開2001-281864

118



20

30

【0202】
【化77】

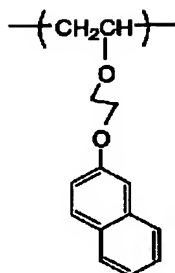
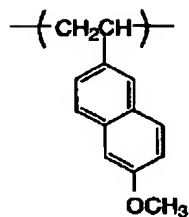
40

(61)

特開2001-281864

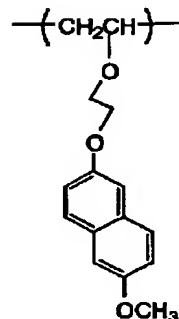
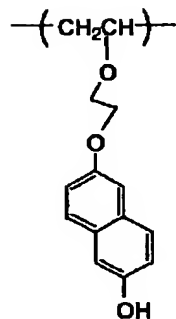
120

119

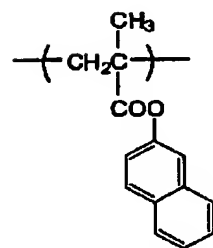
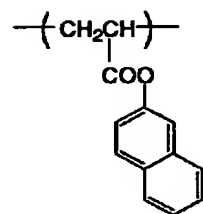


【0203】

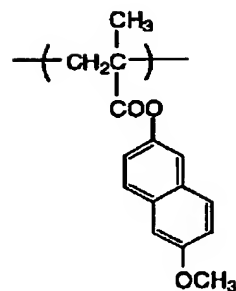
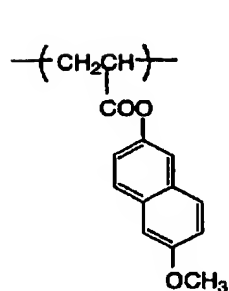
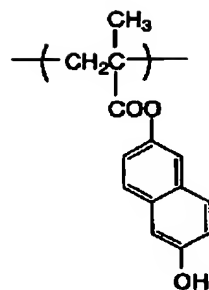
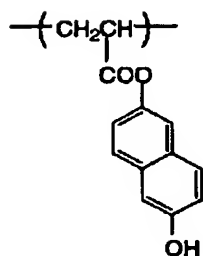
【化78】



10



20



【0204】一般式(c-e)で表される樹脂は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の方法によって合成できる。対応するモノマーをラジカル重合することにより合成を行うのが最も簡便であるが、モノ

マーによってはカチオン重合、アニオン重合を利用した場合に、より好適に合成できる。また、重合開始種によってモノマーが重合以外の反応を起こす場合には、適当な保護基を導入したモノマーを重合し、重合後に脱保護

(62)

121

することによって望む重合体を得ることができる。また、アルコキシを有する重合体については、対応する水酸基を有する重合体の水酸基をエーテル化反応を行うことによっても望む重合体を得ることができる。重合法については、実験化学講座28高分子合成、新実験化学講座19高分子化学〔I〕等に記載されている。

【0205】一般式(c-e)で表される樹脂は、分子量が3,000を超え、1,000,000以下である。好ましくは、重量平均分子量が3,000を越え、500,000以下である。より好ましくは、重量平均分子量が3,000を越え、100,000以下である。

【0206】一般式(c-e)で表される樹脂の分子量分布(Mw/Mn)は、1.0~1.5であることが好ましく、これにより、特にレジストを高感度化することができる。なお、このような分子量分布のアルカリ可溶性樹脂は、上記合成方法において、リビングアニオン重合を利用することによって合成することができる。

【0207】本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物は、(g)酸の作用により反応する架橋剤を好ましく含有する。(g)酸の作用により反応する架橋剤(以下、「成分(g)」あるいは単に架橋剤と称する)としては、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1500以下、分子内にベンゼン環を1個から6個有し、さらにヒドロキシメチル基及び/又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基をその内の少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。

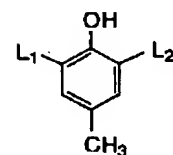
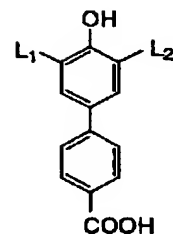
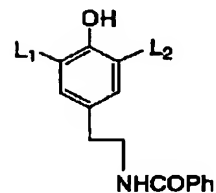
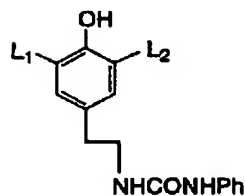
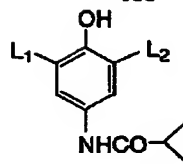
【0208】ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0209】

【化79】

特開2001-281864

122



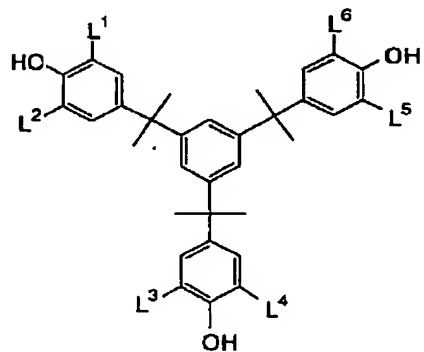
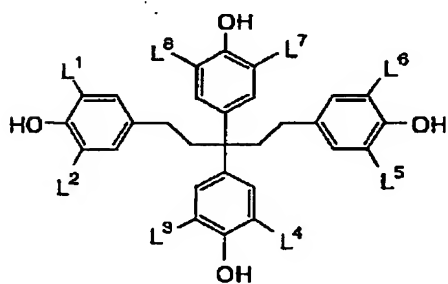
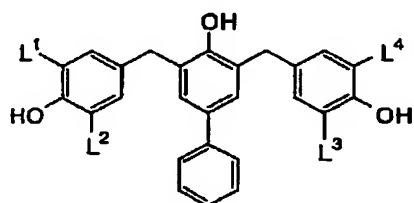
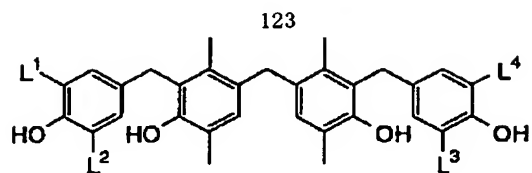
【0210】

【化80】

20

30

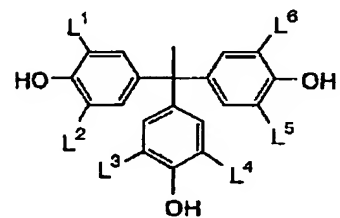
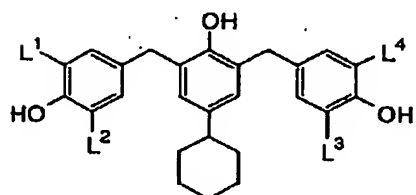
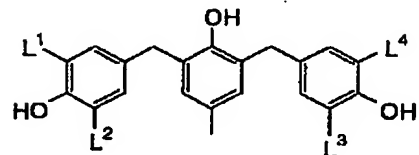
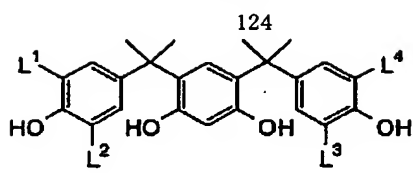
40



【0211】
【化81】

(63)

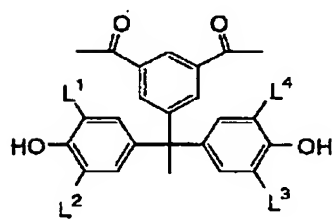
特開2001-281864



10

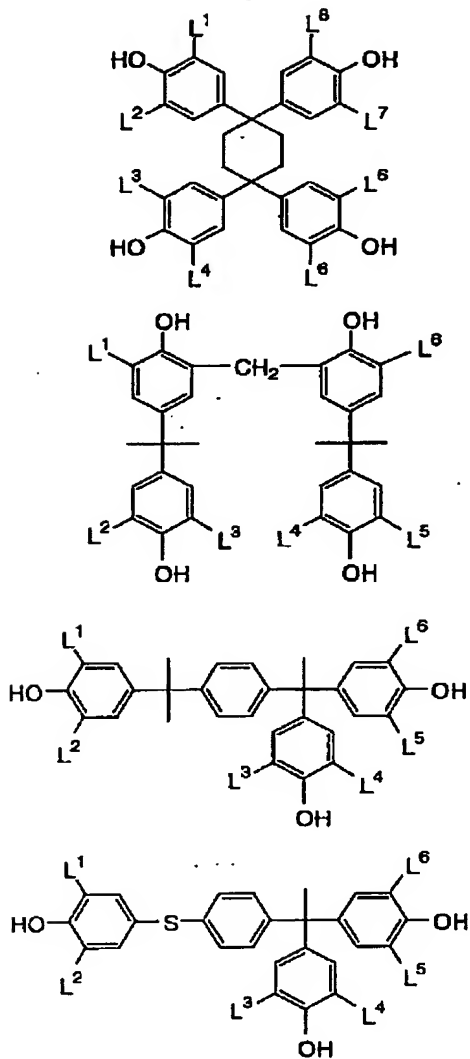
20

30



【0212】
【化82】

125



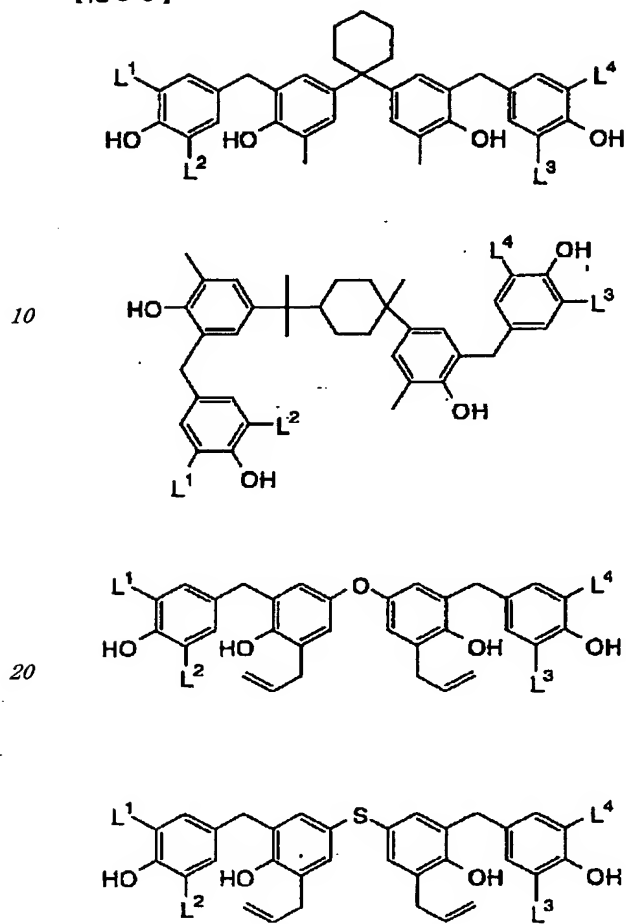
【0213】

(64)

特開2001-281864

126

【化83】



10

20

30

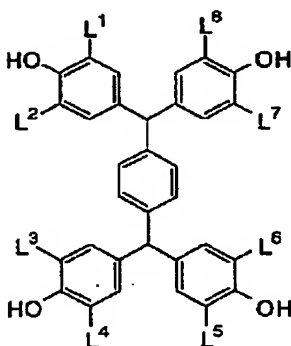
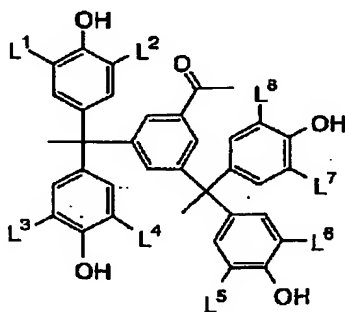
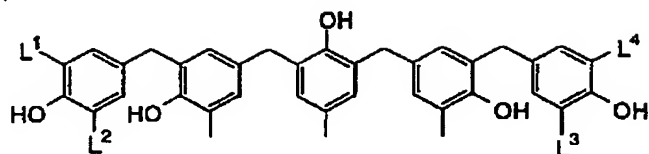
【0214】

【化84】

127

(65)

128



【0215】(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物

(上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物)とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号公報、特開平7-64285号公報等に記載されている方法にて合成することができる。

【0216】アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。

【0217】このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観

点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0218】このようなフェノール誘導体は、全レジスト組成物固形分中、3~70重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤としての該フェノール誘導体の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0219】本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物には、以下の他の架橋剤(i)、(ii)を使用することもできるが、上記架橋剤と併用することが好ましい。この場合、本発明の上記架橋剤と併用する他の架橋剤の比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。

【0220】本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物に用いることのできる全ての架橋剤の量は、全固形分に対し、2~80重量%、好ましくは5~75重量%、特に好ましくは10~70重量%の範囲である。

30

40

50

架橋剤の添加量は2重量%未満であると、現像時の膜減りが大きく、また、80重量%を超えると保存時の安定性の観点から好ましくない。

【0221】(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、「E P-A」と記載する）第0, 133, 216号、西独特許第3, 634, 671号、同第3, 711, 264号に開示された単量体及びオリゴマー—メラミン—ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素—ホルムアルデヒド縮合物、E P-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等

に開示されたベンゾグアナミン—ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

【0222】更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン—ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0223】(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール—ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4, 026, 705号公報、英国特許第1, 539, 192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0224】ここで、本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物の構成例としては、上記成分(a)、上記成分(b)、上記成分(c-2)及び上記成分(g)を含む電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物が挙げられる。しかし、本発明の内容はこれらに限定されるものではない。

【0225】上記構成例において、成分(a)の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物中の使用量は、全組成物の固形分に対して通常0.1~20重量%であり、さらには0.5~10重量%が好ましく、より好ましくは1~8重量%である。上記各構成例において、成分(b)の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物中の使用量は、全組成物の固形分に対して5~30重量%が好ましく、より好ましくは10~30重量%である。

【0226】上記各構成例において、成分(c-2)の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物中の使用量は、全組成物の固形分に対して10~90重量%が好ましく、より好ましくは15~85重量%である。上記各

構成例において、成分(g)の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物中の使用量は、全組成物の固形分に対して30~90重量%が好ましく、より好ましくは50~80重量%である。

【0227】さらに、本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物は、電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物に使用できる界面活性剤、有機塩基化合物、溶剤等のその他の成分を同様に含有することができる。また、レジスト組成物の塗布工程等も、電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物において記載した方法と同様に行うことができる。

【0228】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0229】先ず、ポジ型レジスト組成物について説明する。

「成分(c-1)の合成」

〔樹脂例(c-21)の合成〕 p-アセトキシスチレン 32.4 g (0.2モル) 及びメタクリル酸 t-ブチル 7.01 g (0.07モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 200 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 t-ブチル) 共重合体 (c-21) を得た。

【0230】〔樹脂例(c-3)の合成〕 ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (日本曹達社製 VP-8000) 10 g をピリジン 50 ml に溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジ- t-ブチル 3.63 g を滴下した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水 1 L / 濃塩酸 20 g の溶液に滴下した。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例(c-3)が得られた。

【0231】〔樹脂例(c-33)の合成〕 p-シクロヘキシルフェノール 83.1 g (0.5モル) を 300 ml のトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル 150 g、水酸化ナトリウム 25 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 5 g、トリエチルアミン 60 g を加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗

し、過剰のクロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (日本曹達社製VP-8000) 20 g, 4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル6.5 gをTHF 80 mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01 gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5 Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥すると樹脂例(c-33)が得られた。

【0232】樹脂例(c-4)および(c-28)も対応する幹ポリマーとビニルエーテルを用いて、同様の方法により合成した。

【0233】「成分(d)の合成」

【0234】[(d)低分子溶解阻止化合物の合成例-1:化合物41の合成] 1, 3, 3, 5-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン44 gをN, N-ジメチルアセトアミド250 mlに溶解させ、これに炭酸カリウム70.7 g、次いでプロモ酢酸t-ブチル90.3 gを加え120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2 lに投入し、得られた粘稠物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例41 (Rはすべて-CH₂COOC₄H₉(t))が87 g得られた。

【0235】[(d)低分子溶解阻止化合物の合成例-2:化合物43の合成] α, α, α', α', α'', α'', -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリエチルベンゼン20 g、N, N-ジメチルアセトアミド200 mlに溶解させ、これに炭酸カリウム28.2 g、次いでプロモ酢酸ブチル36.0 gを加え120℃にて7時間攪拌した。反応生成物をイオン交換水2リットルに投入し、得られた粘稠物を水洗した。

これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると前記化合物例43 (Rは、全て-CH₂COOC₄H₉(t))が37 g得られた。

【0236】「成分(f)の合成」

〔一般式(A)で表される化合物の合成例〕

(前記A-22 (ベンゾイルオキシエチルビニルエーテル)の合成) 安息香酸244 g (2 mol)を3000 mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル320 gを加え、更に水酸化ナトリウム88 g、テトラブチルアンモニウムブロミド25 g、トリエチルアミン100 gを加えて、120℃にて5時間加熱攪拌した。反応液を水洗し、減圧留去にて過剰の2-クロロエチルビニルエーテルとトルエンを除去した。得られたオイル分から、減圧留去により目的物であるベンゾイルオキシエチルビニルエーテルを300 g得た。

【0237】(前記A-8、A-10、A-12、A-15、A-18、A-23、A-24およびA-25の合成) 上記A-22の合成と同様にして、A-8、A-10、A-12、A-15、A-18、A-23、A-24およびA-25を合成した。

【0238】実施例〔実施例、比較例〕

(1) ポジ型レジスト組成物の塗設

下記表-1に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5 gに溶解させ、これを0.1 μmのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。各試料溶液をスピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3 μmのレジスト膜を得た。

【0239】

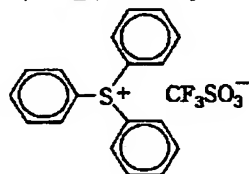
【表1】

表-1

	樹脂 (g)	酸発生剤 (g)	導電性微粒子又は有機導電性高分子(g)	低分子溶解阻止化合物(g)	有機塩基化合物 (g)	溶 剤 (g)
実施例 P-1-1	PHS (1.09)	I-9 (0.07)	cond-a (0.36)	43 (0.27)	TPI (0.007)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5)
実施例 P-1-2	同 上	同 上	cond-b (〃)	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-3	同 上	同 上	cond-c (〃)	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-4	同 上	同 上	cond-d (〃)	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-5	同 上	同 上	cond-e (〃)	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-6	同 上	同 上	cond-f (〃)	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-7	同 上	同 上	cond-g (〃)	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-8	同 上	同 上	cond-a (〃)	41 (0.27)	同 上	同 上
実施例 P-1-9	c-3 (0.99)	同 上	cond-a (0.36)	43 (0.37)	同 上	同 上
実施例 P-1-10	c-4 (0.99)	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-11	c-21 (0.99)	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-12	c-28 (0.99)	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-13	c-33 (0.99)	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-14	PHS (0.99)	II-1 (0.07)	同 上	43 (0.27)	同 上	同 上
実施例 P-1-15	同 上	III-1 (0.07)	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-16	同 上	I-9 と II-1 の 混合物 (0.07)	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-17	同 上	PAG-1 (0.07)	同 上	同 上	同 上	同 上
実施例 P-1-18	同 上	PAG-2 (0.07)	同 上	同 上	同 上	同 上
比較例 P-1-101	PHS (1.09)	I-9 (0.07)	なし	(41) (0.27)	同 上	同 上
比較例 P-1-102	同 上	同 上	なし	(43) (0.27)	同 上	同 上
比較例 P-1-103	同 上	PAG-1 (0.07)	なし	(41) (0.27)	同 上	同 上
比較例 P-1-104	同 上	PAG-2 (0.07)	なし	(43) (0.27)	同 上	同 上

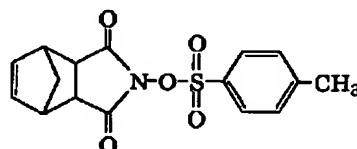
TPI: 1,3,5-トリフェニルイミダゾール

【0240】成分(a)として使用した酸発生剤(PAG-1, PAG-2)は、以下の通りである。



PAG-1

【0241】
【化85】



PAG-2

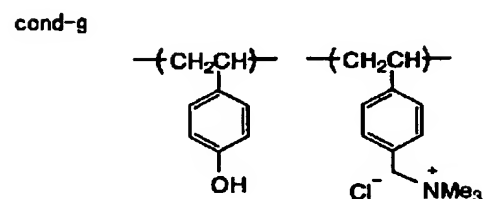
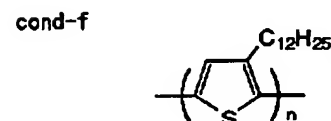
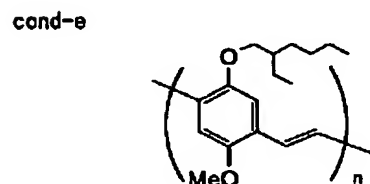
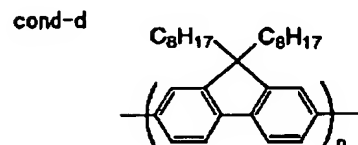
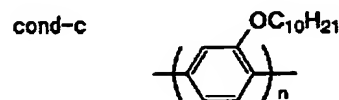
【0242】成分(b)として使用した導電性微粒子および導電性有機高分子(cond-a~cond-g)は、以下の通りである。

【0243】

【化86】

cond-a カーボンブラック（粒径23nm）

cond-b カーボンファイバー



【0244】また、使用した成分（c-1）の組成、物性等は以下の通りである。

（PHS）：ポリ-p-ヒドロキシスチレン（日本曹達（株）製、商品名VP-15000）

（c-3）：p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブトキシカルボキシスチレン共重合体（モル比：80／20）、重量平均分子量13000、分子量分布（Mw／Mn）1.4

（c-4）：p-ヒドロキシスチレン／p-（1-エトキシエトキシ）スチレン共重合体（モル比：70／30）、重量平均分子量12000、分子量分布（Mw／Mn）1.3

（c-21）：p-ヒドロキシスチレン／tert-ブチルメタクリレート共重合体（モル比：70／30）、重量平均分子量16000、分子量分布（Mw／Mn）2.0

（c-28）：p-ヒドロキシスチレン／p-（1-フェネチルオキシエトキシ）スチレン共重合体（モル比：85／15）、重量平均分子量12000、分子量分布（Mw／Mn）1.2

（c-33）：p-ヒドロキシスチレン／p-（1-フェノキシエトキシエトキシ）スチレン共重合体（モル比：85／15）、重量平均分子量13000、分子量

分布（Mw／Mn）1.2

【0245】（2）レジストパターンの作成および評価
このレジスト膜に電子線描画装置（加圧電圧50KeV）を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたコンタクトホールパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

10 【0246】（3）解像力の評価

パターンプロファイルコンタクトホールパターンでの限界解像力（ホールの最小直径）を解像力とした。

【0247】パターンの断面形状（プロファイル）および解像力に関する結果を表-2に示す。

【0248】

【表2】

表-2

	解像力(μm)	プロファイル
実施例 P-1-1	0.07	矩形
実施例 P-1-2	0.06	矩形
実施例 P-1-3	0.06	矩形
実施例 P-1-4	0.06	矩形
実施例 P-1-5	0.06	矩形
実施例 P-1-6	0.05	矩形
実施例 P-1-7	0.07	矩形
実施例 P-1-8	0.06	矩形
実施例 P-1-9	0.06	矩形
実施例 P-1-10	0.07	矩形
実施例 P-1-11	0.06	矩形
実施例 P-1-12	0.06	矩形
実施例 P-1-13	0.07	矩形
実施例 P-1-14	0.06	矩形
実施例 P-1-15	0.06	矩形
実施例 P-1-16	0.06	矩形
実施例 P-1-17	0.06	ほぼ矩形
実施例 P-1-18	0.09	ほぼ矩形
比較例 P-1-101	0.10	矩形
比較例 P-1-102	0.10	矩形
比較例 P-1-103	0.11	ほぼ矩形
比較例 P-1-104	0.12	ほぼ矩形

【0249】表-2の結果から、実施例のポジ型レジスト組成物は、感度の低下を引き起こすことなく、高解像力で、矩形なパターンプロファイルを与えることが確認された。

【0250】表-1の実施例（P-1-1）で、成分（b）をケッチェンブラックEC-600JDとした以外は同様に実施した結果、より解像度が増した。

【0251】また、表-1の実施例（P-1-1）と同様な構成でA-8、A-10、A-12、A-15、A-18、A-22、A-23、A-24、A-25、p

ーメトキシシスチレン、スピロオクタン、カプロラクトン、テレフタルアルデヒドを固形分の10重量%分添加した組成物は、それぞれ解像力、プロファイル形状の向上を示した。

【0252】また、表-1の実施例(P-1-1)と同様な構成で、界面活性剤であるトロイゾルS-366(トロイケミカル社製)、メガファックF176(大日本インキ(株)製)、メガファックR08(大日本インキ(株)製)、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)、を溶液組成物の100~300ppm加えた組成物は、それぞれ解像力、プロファイル形状の向上を示した。

【0253】また、表-1の実施例(P-1-1)と同様な構成で、有機塩基化合物を、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、N-シクロヘキシル-N'-モリホリノエチルチオ尿素、4-ジメチルアミノピリジンに変えた組成物も同様な性能を示した。

【0254】また、上記表-1と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=80/20に変更した組成物も同様な性能を示した。

【0255】また、上記表-1に記載の成分を上記溶剤に溶解し、その上記実施例(P-1-1)~(P-1-18)の組成物液を0.1μmのポリエチレン製フィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。これらの各レジスト溶液について、下記のように面内均一性を評価した。

【0256】(面内均一性)各レジスト溶液を8inchシリコンウエハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン社製Lambda Aにて、塗布膜厚をウエハ直径方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×として評価した。その結果、レジスト塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を用いたもの(実施例(P-1-1)~(P-1-18))は面内均一性が○であった。また、実施例(P-1-1)~(P-1-18)と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=80/20に変更した組成物も同様な面内均一性を示した。

【0257】(4)等倍X線露光によるパターンニング
上記実施例(P-1-1)、比較例(P-1-101)および比較例(P-1-102)の各レジスト組成物をそれぞれ用い、上記(1)と同様の方法で膜厚0.40μmのレジスト膜を得た。次いで、等倍X線露光装置

(ギャップ値;20nm)を用いた以外は上記(2)と同様にしてパターンニングを行い、上記(3)と同様の方法でレジスト性能(解像力)を評価した。評価結果を表-3に示す。

【0258】表-3

レジスト組成物	解像力(μm)
実施例(P-1-1)	0.06
比較例(P-1-101)	0.10
比較例(P-1-102)	0.10

【0259】上記表-3より明らかなように、実施例のポジ型レジスト組成物がX線露光においても極めて優れた性能を示すことが確認された。よって、実施例のポジ型レジスト組成物によれば、高解像力を有し、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることのでき、さらには塗布性(面内均一性)にも優れた。

【0260】引き続き、ネガ型レジスト組成物について説明する。

「成分(c-2)の合成」

〔樹脂例(P-1)および樹脂例(P-1')の合成〕

5-ビニル-1,3-ベンゾジオキソール14.8g、4-ヒドロキシシスチレン108.1gを乾燥THF270mlに加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体を濾過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰り返し、減圧乾燥して樹脂(p-1)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で17,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.15であった。上記と同様の方法により、重量平均分子量10,500、分子量分散度1.10の樹脂(P-1')を得た。

【0261】〔樹脂例(P-2)および樹脂例(P-2')の合成〕3-tert-ブトキシシスチレン17.6gを乾燥THF27gに加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製アゾ系ラジカル開始剤V-601を前記モノマーの2モル%加え、反応を開始させた。3時間反応させた後、再びV-601を2モル%加え、さらに3時間反応させた。反応混合物をTHFで希釈し、大量のメタノール中に投入し、析出させた。得られたポリマーを常法により塩酸酸性溶液下で分解し、ヘキサン中に析出させ、さらに再沈殿精製を2度繰り返し、減圧下で乾燥して(P-2)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で9,800であり、分子量分散度(Mw/Mn)=1.66であった。上記と同様の方法により、重量平均分子量10,100、分子量分散度1.12の樹脂(P-2')を得た。

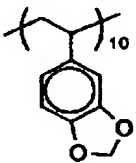
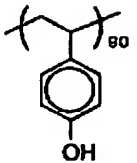
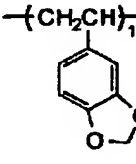
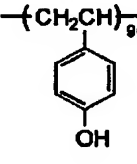
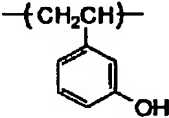
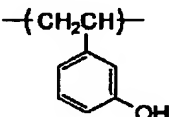
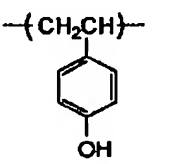
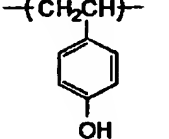
【0262】〔樹脂例(P-3)および樹脂例(P-

3')の合成] 3-tert-ブトキシスチレンを4-tert-ブトキシスチレンに代えた以外は、前記樹脂(P-2)の同様の合成法により、重量平均分子量13,000、分子量分散度1.98の樹脂(P-3)および重量平均分子量12,000、分子量分散度1.15の樹脂(P-3')を得た。

【0263】樹脂(P-1)、樹脂(P-1')、樹脂(P-2)、樹脂(P-2')、樹脂(P-3)および樹脂(P-3')を以下に示す。

【0264】

【化87】

(P-1)			Mw 17,000	Mw/Mn 2.15
(P-1')			10,500	1.10
(P-2)			9,800	1.66
(P-2')			10,100	1.12
(P-3)			13,000	1.98
(P-3')			12,000	1.15

【0265】「成分(g)の合成」

〔架橋剤(HM-1)の合成〕 1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α, α-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 20 g (本州化学工業(株)製 Trisp-PA) を 10% 水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液 60 ml を室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下

で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物を濾過し、十分水洗いした後、メタノール 30 ml より再結晶することにより下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体(架橋剤(HM-1))の白色粉末 20 g を得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0266】

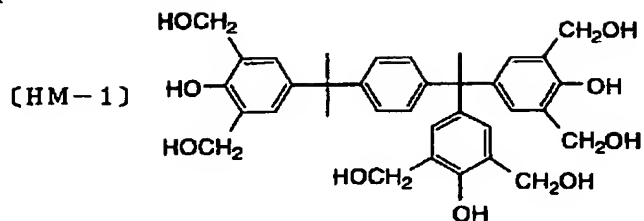
【化88】

(72)

特開2001-281864

141

142

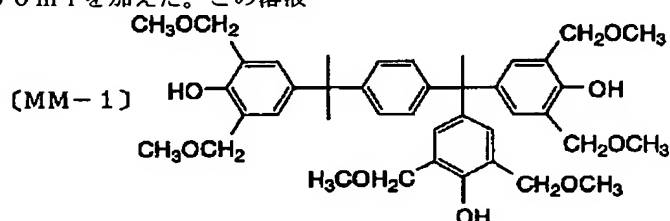


【0267】〔架橋剤 (MM-1) の合成〕 上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体 (HM-1) 20 g を 1 リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸 1 ml を加え、12 時間還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム 2 g を加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル 300 ml を加えた。この溶液

を水洗いした後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体 (架橋剤 (MM-1)) の白色固体 22 g を得た。純度は 90 % であった (液体クロマトグラフィー法)。

【0268】

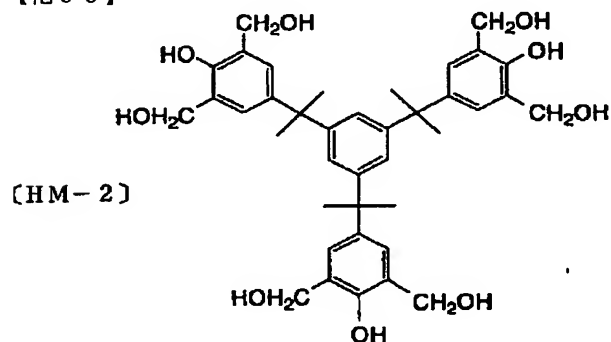
【化89】



【0269】さらに同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0270】

【化90】



【0271】

【化91】

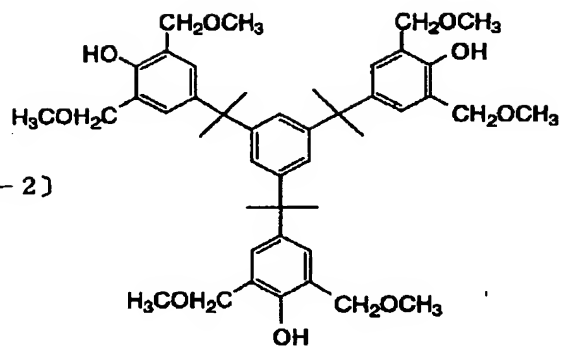
(73)

特開 2001-281864

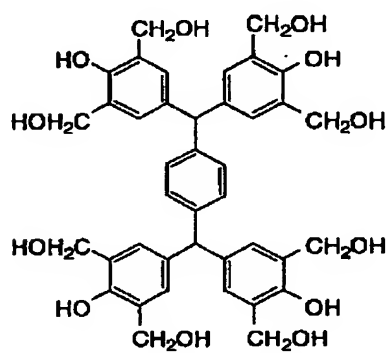
143

144

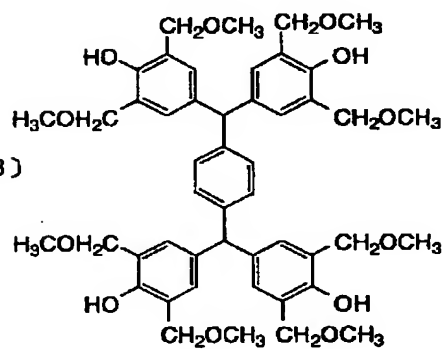
[MM-2]



[HM-3]



[MM-3]

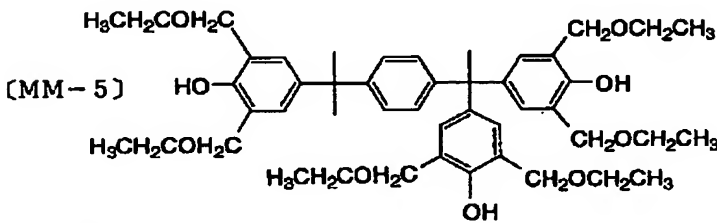
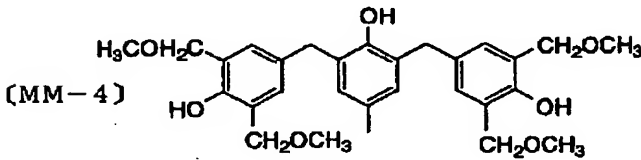
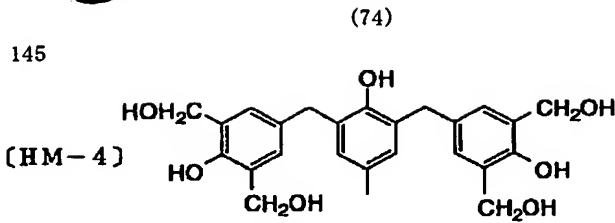


[0272]

[化92]

145

146



【0273】実施例〔実施例、比較例〕

(1) ネガ型レジスト組成物の塗設

下記表-4に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解させ、これを0.1μmのテフロンフィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。各試料溶液をスピナーを利用

20 して、シリコンウエハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0274】

【表3】

表-4

	樹脂 (g)	酸発生剤 (g)	架橋剤 (g)	導電性微粒子又は有機導電性高分子(g)	有機塩基化合物 (g)	溶剤 (g)
実施例 N-1-1	P-1 (0.84)	I-1 (0.06)	MM-1 (0.22)	cond-a (0.26)	TPI (0.009)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)
実施例 N-1-2	P-1' (0.84)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 N-1-3	P-2 (0.84)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 N-1-4	P-2' (0.84)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 N-1-5	P-3 (0.84)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 N-1-6	P-3' (0.84)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 N-1-7	P-1 (0.84)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 N-1-8	同上	同上	同上	cond-a (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-9	同上	同上	同上	cond-b (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-10	同上	同上	同上	cond-c (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-11	同上	同上	同上	cond-d (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-12	同上	同上	同上	cond-e (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-13	同上	同上	同上	cond-f (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-14	同上	同上	同上	cond-g (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-15	同上	PAG-1	同上	cond-a (0.26)	同上	同上
実施例 N-1-16	同上	PAG-2	同上	同上	同上	同上
比較例 N-1-101	P-1 (1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.28)	なし	同上	同上

TPI: 1,3,5-トリフェニルイミダゾール

【0275】成分(a)として使用した酸発生剤(PAG-1, PAG-2)、成分(b)として使用した導電性微粒子および導電性有機高分子(cond-a~cond-g)は、前記ポジ型レジスト組成物で利用したも

のと同様である。

【0276】(2) レジストパターンの作成および解像力の評価

50 前記ポジ型レジスト組成物の場合と同様の手法により行

った。パターンの断面形状（プロファイル）および解像力に関する結果を表-5に示す。

【表4】

表-5

	解像力(μm)	プロファイル
実施例 N-1-1	0.05	矩形
実施例 N-1-2	0.05	矩形
実施例 N-1-3	0.05	矩形
実施例 N-1-4	0.05	矩形
実施例 N-1-5	0.05	矩形
実施例 N-1-6	0.06	矩形
実施例 N-1-7	0.06	矩形
実施例 N-1-8	0.06	矩形
実施例 N-1-9	0.06	矩形
実施例 N-1-10	0.05	矩形
実施例 N-1-11	0.06	矩形
実施例 N-1-12	0.06	矩形
実施例 N-1-13	0.05	矩形
実施例 N-1-14	0.06	矩形
実施例 N-1-15	0.06	ほぼ矩形
実施例 N-1-16	0.06	ほぼ矩形
比較例 N-1-101	0.10	ほぼ矩形

【0277】表-5の結果から、実施例のネガ型電子線レジスト組成物は、高解像力で、矩形なパターンプロファイルを与えることが確認された。このとき、実施例と比較例の感度を比較すると同等であることが確認された。

【0278】表-4の実施例（N-1-1）において、成分（b）をケッチェンブラックEC 0.13gに変えて同様に実施した結果、より解像度が増した。

【0279】表-4の実施例（N-1-1）において、有機塩基化合物を、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、N-シクロヘキシル-N'-モリホリノエチルチオ尿素、4-ジメチルアミノピリジンに変えた組成物は同様の効果を示した。

【0280】表-4の実施例（N-1-1）において、界面活性剤であるトロイゾルS-366（トロイケミカル社製）、メガファックF176（大日本インキ（株）製）、メガファックR08（大日本インキ（株）製）、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業

（株）製）を溶液組成物の100～300ppm加えた組成物は、それぞれ解像力、プロファイル形状の向上を示した。

【0281】表-4の実施例（N-1-1）において、架橋剤をMM-2～MM-5に変えて同様に実施した組成物は同様の効果を示した。

【0282】また、すべての実施例において、溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=80/20に変えて同様に実施した組成物は、同様の効果を示した。さらに、実施例（N-1-1）～（N-1-14）の組成物を用いてX線投影装置を用いた実施では、同様に本発明の効果が観察された。

【0283】また、上記表-4に記載の実施例（N-1-1）～（N-1-16）の組成物液を0.1 μm のポリエチレン製フィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。これらの各レジスト溶液について、下記のように面内均一性を評価した。

【0284】（面内均一性）各レジスト溶液を8inchシリコンウエハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン社製Lambda Aにて、塗布膜厚をウエハ直径方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものを×として評価した。その結果、レジスト塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を用いたもの（実施例（N-1-1）～（N-1-16））は面内均一性が○であった。また、実施例（N-1-1）～（N-1-16）と同様な構成で、溶剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=80/20に変更した組成物も同様な面内均一性を示した。

【0285】

【発明の効果】本発明の電子線またはX線用レジスト組成物により、感度の低下を引き起こすことなく、高解像力を有し、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることのできる電子線またはX線用レジスト組成物を提供できる。また、塗布性（面内均一性）に優れた電子線またはX線用レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード* (参考)

C08F 257/02

C08F 257/02

269/00

269/00

C08K 5/00

C08K 5/00

C08L 101/12

C08L 101/12

G O 3 F 7/004 5 0 1
5 0 3
5 0 4
7/038 6 0 1
H O 1 L 21/027

G O 3 F 7/004 5 0 1
5 0 3 A
5 0 4
7/038 6 0 1
H O 1 L 21/30 5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AC05 AC06
AD01 AD03 BE00 BG00 CB52
CC03 CC04 CC09 CC10 CC20
FA03 FA17
4J002 AA001 BC022 BC101 BC122
BG052 BQ001 CC042 CE001
CH023 EA028 EA048 EB106
EB108 ED019 ED057 EE018
EE037 EH127 EJ019 EJ049
EL028 EL058 EL087 EL108
EU028 EU186 EU216 EV047
EV207 EV216 EV217 EV246
EV296 EV308 FD149 FD206
FD207 FD208 FD209 FD313
FD319 GP03
4J011 PA22 PA26 PA27 PA45 PA74
PA83 PB27 PC02 QA01 QA09
UA03 UA04 VA01 WA01
4J026 AA60 AB40 AB46 AC36 BA04
BA05 BA06 BA07 BA08 BA15
BA50 GA07
4J100 AB02R AB07P AB07Q AL03Q
AL03R AL08P AL34Q AM07R
AM49Q AM49R AQ01P BA02Q
BA02R BA03H BA03P BA03R
BA04Q BA04R BA06Q BA10Q
BA20P BA20Q BA22Q BC09Q
BC43Q BC43R BC53Q CA03
CA04 CA05 CA06 HA08 JA38